

Zur Chemie ungesättigter Siebenringsysteme

Wolf Reiser

1976

Zur Chemie ungesättigter Siebenringsysteme

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

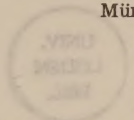
der

Fakultät für Chemie und Pharmazie

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



Vorgelegt

von

Wolf Reiser

aus

Wolfratshausen

1975



1. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper
2. Berichterstatter: Priv. Doz. Dr. G. Boche

Tag der mündlichen Prüfung: 23.2.1976

Das A. B. C. wurde in der Zeit von 1881 bis 1884 in der Zeit der ersten
Chinesen der Universität zu Berlin.

Meinen verehrten Eltern,

Meinen Eltern und meiner Frau

Ich habe mich die Zeit der ersten von 1881 bis 1884 in der Zeit der ersten
Chinesen der Universität zu Berlin.

Meinen verehrten Eltern und meiner Frau

Ich habe mich die Zeit der ersten von 1881 bis 1884 in der Zeit der ersten
Chinesen der Universität zu Berlin.

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom Mai 1971 bis April 1975 am Institut für Organische Chemie der Universität München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Professor Dr. R. Gompper

gilt mein Dank für die zahlreichen Vorschläge und das stetig fördernde Interesse am Fortgang dieser Arbeit.

Meinen Arbeitskollegen bin ich für die anregenden Diskussionen dankbar.

Mein Dank gilt ferner den Damen und Herren der physikalischen, mikroanalytischen und massenspektroskopischen Labors, sowie Frl. L. Steinmayer für die Reproduktion der abgebildeten Spektren.

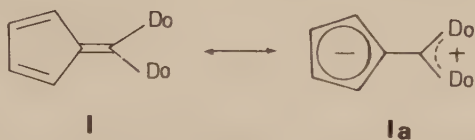
Inhaltsverzeichnis

	Seite
A. Einleitung und Aufgabenstellung	1
B. Allgemeiner Teil	5
1. Synthesen von 2-Cycloheptatrienyliden-1,3-dithianen	5
1.1 Allgemeines	5
1.2 Umsetzung von Dichlortropiliden mit den 2-Li-1,3-dithianen <u>8a</u> und <u>8b</u>	7
1.3 Herstellung des 2-(7-Cycloheptatrienyl)-1,3-dithians (<u>12</u>)	8
1.3.1 Umsetzung von <u>12</u> mit Tritylsalzen	9
1.3.2 Reaktion von <u>12</u> mit Ammoniumnitrat-Trifluoressigsäure- anhydrid	11
1.4 Thermische Isomerisierung von <u>12</u>	11
1.5 Dehydrierungsversuche mit <u>19</u>	13
1.6 Reaktion von <u>12</u> und <u>19</u> mit TCNE	13
1.7 Umsetzung von <u>12</u> mit n-Butyl-Lithium und Dimethyldisulfid	16
1.8 Reaktion von <u>12</u> mit Brom, N-Bromsuccinimid und Trifluoressigsäure	17
1.9 Umsetzung von <u>12</u> mit Tetrachlor-o-benzochinon	20
1.9.1 Zur Struktur der o-Chloraniladdukte <u>40</u> und <u>41</u>	22
1.9.2 Reaktion von o-Chloranil mit <u>19</u>	25
1.10 Die Peterson-Carbonyl-Olefinierung	26
1.10.1 Umsetzung von Tropon (<u>49</u>) mit <u>8b</u>	27
1.10.2 Reaktion von Dibenzotropon (<u>51</u>) mit <u>8b</u>	27
1.10.3 Umsetzung des Tropon-eisentricarbonyls (<u>54</u>) mit <u>8b</u>	28
1.11 Umsetzung des Tropylium-molybdäntricarbonyl-tetrafluoro- borats (<u>56</u>) mit <u>8a</u>	31
1.12 Diskussion der Ergebnisse	32
2. Reaktionen ungesättigter Siebenringdichloride mit Eisenpentacarbonyl	33
2.1 Allgemeines	33
2.2 Umsetzung von Dichlortropiliden mit Eisenpentacarbonyl	34
2.2.1 Reaktion des Dichlorditropyls (<u>68</u>) mit basischem Aluminiumoxid	37

	Seite
2.2.2 Diskussion möglicher Mechanismen	38
2.3 Umsetzung von Dibenzodichlortropiliden (<u>82</u>) mit Eisenpentacarbonyl	41
2.4 Interpretation der Ergebnisse	42
3. Zur Chemie des Heptafulvalens (<u>88</u>)	45
3.1 Allgemeines	45
3.2 Reaktion von <u>88</u> mit TCNE	47
3.2.1 Umsetzung von <u>88</u> mit TCNE in Gegenwart von Tetrafluorborsäure	51
3.3 Umsetzung von <u>88</u> mit 1.1-Bis-(trifluormethyl)-2.2- dicyanäthylen (<u>95</u>)	53
3.4 Reaktion von <u>88</u> mit 4-Phenyl-1.2.4-triazolin-3.5-dion (<u>97</u>)	54
3.5 Reaktion von Heptafulvalen mit Dichlorcarbenen	55
3.6 Die Protonierung von Heptafulvalen (<u>88</u>)	55
3.7 Umsetzung von <u>88</u> mit Chlorsulfonylisocyanat	57
3.8 Diskussion mechanistischer Möglichkeiten	63
4. Reaktionen der 1.1-Dihydro-4.4 -bipyridyle (<u>133</u>)	68
4.1 Allgemeines	68
4.2 Reaktion von <u>133a</u> mit TCNE	68
4.3 Umsetzung von <u>133b</u> mit <u>95</u>	69
4.4 Abfangversuche mit <u>137/138</u>	70
4.5 Reaktion von <u>133b</u> mit TCNE	72
C. Experimenteller Teil	73
D. Zusammenfassung	97
E. Literaturübersicht	99

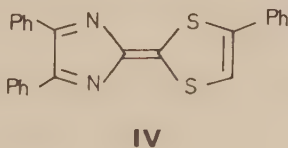
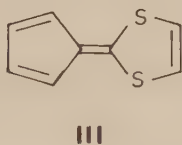
A. Einleitung und Aufgabenstellung

Es ist seit langem bekannt, daß Fulvene (I) durch Donorreste in 6-Position ^{1,2}, Heptafulvene (II) durch Akzeptorsubstituenten in 8-Position ^{3,4} stabilisiert werden, d.h. die so substituierten Verbindungen haben nur eine geringe Neigung zu Dimerisierungen und Cycloadditionen.



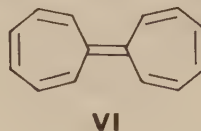
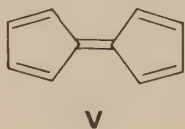
Die Verbindungen I und II lassen sich der Verbindungsklasse der Merocyanine zuordnen. Bei der Diskussion der Grenzstrukturen Ia und IIa wurde allerdings gezeigt, daß diese zum Grundzustand derartiger Moleküle keinen großen Beitrag leisten (vgl. Triafulven ⁵ bzw. Sesquifulvalen ⁶). Es handelt sich bei diesen Verbindungen also um donor- bzw. akzeptorsubstituierte Olefine.

In dasselbe Schema lassen sich die Heterofulvalene wie z.B. III und IV einordnen ^{7,8}:

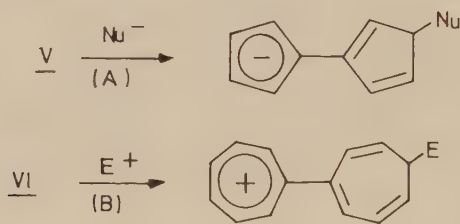


Bei dem Fulvalen III haben die Alkylmercaptoreste offenbar eine Donorfunktion. Da Mercaptoreste sowohl zur Stabilisierung von Carbeniumionen, wie von Carbanionen befähigt sind ^{16,17}, stellt sich die Frage, ob nicht auch Heptafulvene synthetisiert werden können, die in Position 8-Alkylmercaptoreste tragen.

Klassifiziert man die Fulvene I und II und die Fulvalene III und IV als "polare" Doppelbindungssysteme, dann sind die Fulvalene V und VI als unpolare Systeme zu bezeichnen:



Sie sollten allerdings für Reaktionen mit Nucleophilen einerseits und Elektrophilen auf der anderen Seite prädestiniert sein, z.B.



Reaktionen nach den Schemen (A) und (B) sind bisher nicht bekannt.

Bei einer Reihe von Fulvalensystemen sind schon Cycloadditionen durchgeführt worden. Dabei stellt sich die Frage, inwieweit solche Cycloadditionsreaktionen als konzertierte Prozesse oder als Zweistufenreaktionen zu beschreiben sind. Vor allem mit unsymmetrischen und stark polarisierten Cycloadditionspartnern erscheint die Bildung von Zwischenprodukten gemäß Schema (B) denkbar.

Aufgabe dieser Arbeit war es, auf dem Gebiet der Fulvene und Fulvalene folgenden Fragen nachzugehen:

1. Sind Heptafulvene des Typs II ($A = \text{SR}$) synthetisierbar und wie verhalten sie sich im Vergleich zu den bekannten Heptafulvenen?
2. Wie reagiert Heptafulvalen (VI) mit Elektrophilen, vor allem mit solchen, die zur Cycloaddition befähigt sind? Wie ist der Mechanismus der bekannten Umsetzung von Heptafulvalen mit Tetracyanäthylen?

3. Gibt es weitere Herstellungsverfahren für das Heptafulvalen (VI) , insbesondere solche, bei denen von Tropon und seinen Derivaten ausgegangen werden kann?
4. Können Reaktionen, die beim Heptafulvalen ablaufen, auch bei den isoelektronischen 1.1 -Dihydro-4.4 -bipyridylen (VII) durchgeführt werden?



VII

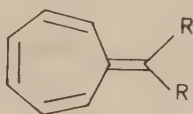
B. Allgemeiner Teil

1. 8.8-Dimercapto-Heptafulvene

1.1 Allgemeines

Das Heptafulven (1a) wurde als instabiles, rotes Öl erhalten, dessen Absorptionsspektrum auf das Vorliegen eines planaren, konjugierten Systems hinweist ⁹.

Stabiler sind die Benzoderivate des Heptafulvens ¹⁰. Die Einführung elektronenanziehender Substituenten am Kohlenstoffatom 8 trägt wesentlich zur Stabilisierung des Heptafulvensystems bei ^{3,4}.



1

a. R = H

b. R = CN

c. R = SR'

So stellt das 8.8-Dicyano-Heptafulven (1b) eine äußerst stabile und wenig reaktive Verbindung dar ^{3a}.

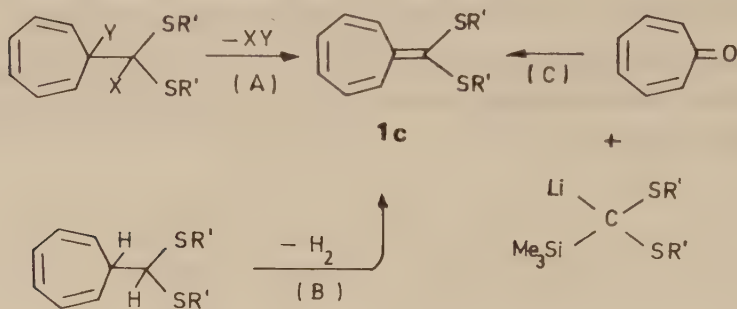
Bei der beabsichtigten Synthese eines 8.8-Dimercapto-Heptafulvens (1c) wurde davon ausgegangen, daß der Schwefel der Mercaptogruppe sowohl Elektronenakzeptor- wie Elektronendonatoreigenschaften besitzt ¹¹⁻¹³. Einen bemerkenswerten Stabilisierungseffekt zeigt der Mercapto-Schwefel bei Carbanionen (vgl. z.B. das Anion des 1.3-Dithians ¹⁷). Gewöhnlich wird diese Akzeptorwirkung der Schwefelatome mit einem Konjugationseffekt, d.h. der Aufnahme von Elektronen in leere d-Orbitale des Schwefels symbolisiert.

Als weiterer experimenteller Hinweis aus neuerer Zeit kann die erfolgreiche Synthese des stabilen N.N.N.N -Tetraäthyl-2.4-bis(phenylthio)cyclobutadien-1.3-diamins durch R. Gompper und S. Mensch ¹⁴ angesehen werden.

Streitwieser ¹⁵ untersuchte die anionenstabilisierende Wirkung der Schwefelatome mit Hilfe von Gleichgewichts-Ionenpaar-Aciditäten von 2-substituierten 1.3-Dithianen. Das Ergebnis der Untersuchungen war, daß Delokalisierungseffekte durch die Schwefelatome unwesentlich sind, daß vielmehr die Stabilisierung der Carbanionen durch Polarisierungseffekte verursacht werden.

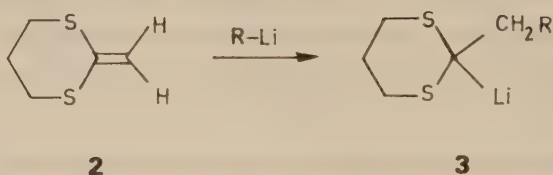
Für die beabsichtigte Synthese von 8.8-Dimercapto-Heptafulven (**1c**) wurden die folgenden Wege als erfolgversprechend betrachtet:

Schema 1:

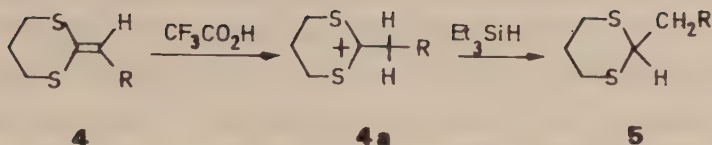


Als Träger der Dimercaptogruppierung wurde das von Corey und Seebach ^{16,17} eingeführte 1.3-Dithian gewählt.

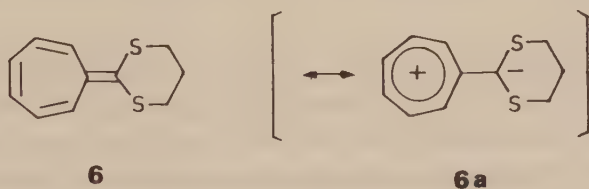
2-Alkyliden-1.3-dithiane (Ketenthioacetale) zeigen Reaktionen, aus denen eine Akzeptorwirkung des Dithianylrestes ableitbar ist. So bildet 2-Methylen-1.3-dithian (**2**) mit Alkyl-Lithium das Produkt **3** ¹⁸:



Andererseits wird in der Literatur die Stabilisierung von Carbeniumionen-Zentren durch die 1,3-Dithianylgruppe beschrieben. So wiesen Carey et al. ¹⁹ bei der Reaktion des Ketenthioacetals **4** mit Trifluoressigsäure die Zwischenstufe **4a** nach, die mit Triäthylsilan das Hydrierungsprodukt **5** ergibt:

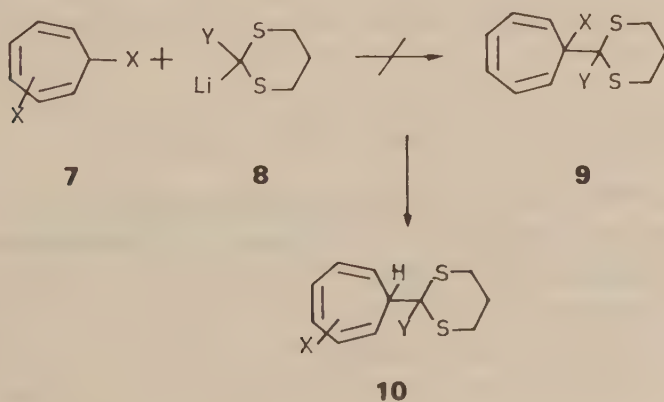


Eine Polarisierung der Ketenthioacetale in eine bestimmte Richtung kann auf Grund dieser Ergebnisse nicht abgeleitet werden. So muß auch der Beitrag der Grenzstruktur 6a zur Stabilisierung des gesuchten Systems 6 zunächst offengelassen werden.



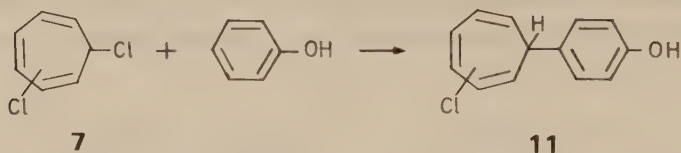
1.2 Umsetzungen von Dichlortropiliden mit den 2-Li-1,3-dithianen 8a und 8b

Der Reaktionsweg A (Schema 1), der auf eine Eliminierung leicht abspaltbarer Reste X und Y hinausläuft, wurde bei der Umsetzung von Dichlortropiliden (7, X = Cl) mit den Lithiumsalzen 8a (Y = H) bzw. 8b (Y = Si(Me)₃) eingeschlagen:

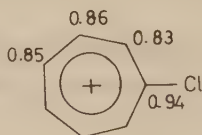


Die Versuche scheitern jedoch daran, daß Dichlortropiliden (7) nicht das 7-Chlor-Isomere 9, sondern nicht weiter auftrennbare Isomerengemische 10 ergibt (NMR-, IR- und Massenspektren), aus denen eine X-Y-Eliminierung nicht mehr möglich ist.

Analoge Ergebnisse erzielte Föhlisch ²⁰ bei der Umsetzung von Dichlortropiliden mit Phenolen. Er erhielt dabei an Stelle des gewünschten 7-Chlor-7-hydroxyphenyl-cycloheptatriens ein Gemisch der 1-,2- und 3-Chlor-7-hydroxyphenyl-tropilidene 11:



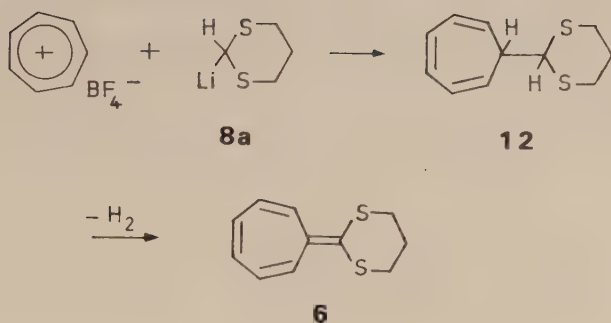
Der Autor erklärt diesen Befund damit, daß Dichlortropiliden (7), das er als Chlor-tropylum-chlorid formuliert, ein polydentates Kation darstellt. Eine von Föhlisch an diesem System durchgeführte HMO-Berechnung ergab bezüglich der Elektronendichteverteilung folgende Werte:



Damit wird auch der Ablauf der Reaktion von 7 mit den Lithiumsalzen 8a und 8b verständlich.

1.3 Herstellung des 2-(7-Cycloheptatrienyl)-1,3-dithians (12)

Als weitere Methode zur Herstellung des 2-Cycloheptatrienyliden-1,3-dithians (6) bot sich gemäß Weg B (Schema 1) die Dehydrierung des 2-(7-Cycloheptatrienyl)-1,3-dithians (12) an:



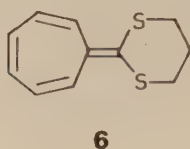
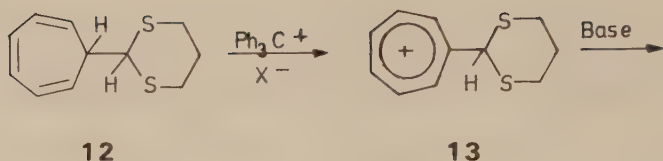
12 wird in 85% Ausbeute bei der Umsetzung von 2-Lithium-1,3-dithian (8a) mit Tropyliumtetrafluoroborat erhalten. Die Struktur von 12 lässt sich aus dem NMR-Spektrum ableiten (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1 PMR-Daten von 12

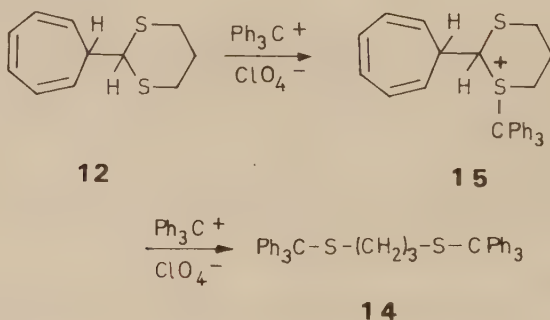
	H_x	δ (ppm)	Multipliz.	J (Hz)
12	H_2	4.42	d	7.5
	H_7	2.10	m	-
	2H_β	2.94	t	5.5
	$\text{H}_1 \text{H}_6$	5.57	m	-
	$\text{H}_2 \text{H}_5$	6.34	m	-
	$\text{H}_3 \text{H}_4$	6.73	m	-

1.3.1 Umsetzung von 12 mit Tritylperchlorat

Für die Dehydrierung von 12 erschien die 'Dauben-Reaktion', die in der Cycloheptatrienchemie häufig angewendet wird, als geeignet. Die Dihydroverbindung 12 wird mit Tritylperchlorat in Acetonitril bei Raumtemperatur umgesetzt, wobei das Tropyliumkation 13 gebildet werden sollte, das dann durch eine Base zum Heptafulvenderivat 6 deprotoniert werden kann:



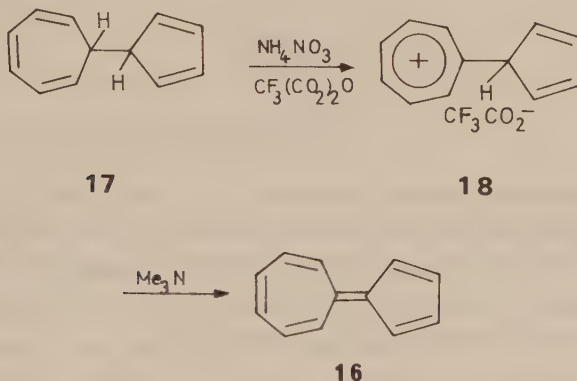
Dabei entsteht jedoch nicht 13 (damit ist auch die Bildungsmöglichkeit von 6 auf diesem Weg ausgeschlossen), sondern es bildet sich eine schwerlösliche Verbindung, die sich als der Dithioäther 14 erweist. Dessen Struktur wurde durch Mischschmelzpunktsprobe mit einem durch unabhängige Synthese aus Propan-1,3-dithiol und Tritylperchlorat erhaltenen Produkt bewiesen:



Die Bildung des Dithioäthers 14, die man sich über das Sulfoniumsalz 15 eingeleitet zu denken hat, wurde auch von R. Weiß ²² beim Versuch Bismercapto-o-benzochinodimethane herzustellen, beobachtet. Er umging jedoch diese S-Alkylierungsreaktion, indem er die Schwefelatome durch Zugabe von Bortrifluorid-Ätherat 'blockierte'. Die Anwendung dieses Verfahrens auf das Dihydroheptafulven 12 bringt keinen Erfolg. Es können keine definierten Produkte isoliert werden.

1.3.2 Umsetzung von 12 mit Ammoniumnitrat-Trifluoressigsäureanhydrid

Eine weitere Dehydrierungsmethode ist die von Crivello ²³ zur Herstellung des Tropyliumkations aus Tropiliden gefundene und von White und Furuta ²⁴ zur Synthese des Sesquifulvalens 16 ausgenützte Reaktion von 17 mit Ammoniumnitrat in Trifluoressigsäureanhydrid mit dem Tropyliumsalz 18 als Zwischenprodukt:

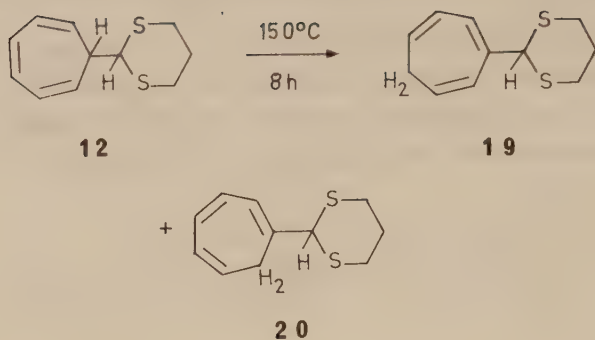


Alle Versuche, diese Methode zur Herstellung des Tropyliumsalzes 13 aus 12 auszunützen, führen zu keinem positiven Ergebnis. Selbst bei tiefen Temperaturen (-78°C) werden nur Polymere erhalten.

1.4 Thermische Isomerisierung von 12

Wie Harmon ²⁵ berichtet, gelingen Hydridionenabspaltungen mittels Tritylsalzen bei Cycloheptatrienen oft nicht, wenn sich in 7-Position des Tropilidens ein elektronenanziehender Substituent befindet. Als Akzeptorsubstituent wird der Dithianylrest betrachtet. Die Hydridabspaltung tritt in diesen Fällen bei den thermischen Umlagerungsprodukten akzeptorsubstituierter Cycloheptatriene ein ²⁶.

Zu diesem Zweck wird das 2-(7-Cycloheptatrienyl)-1,3-dithian (12) acht Stunden lang unter Stickstoff auf 150°C erhitzt, wobei ein Produktgemisch entsteht, das nach dem NMR-Spektrum zu 85% aus dem Isomeren 19 und zu 5% aus 20 besteht. 10% der Ausgangsverbindung 12 bleiben dabei unumgesetzt:



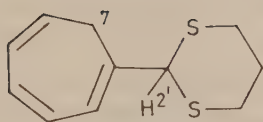
Bei längerem Erhitzen oder höherer Temperatur steigt der Anteil des 2-(1-Cycloheptatrienyl)-1,3-dithians (20), ohne daß der Prozentsatz von 19 erhöht wird. Eine Trennung des Isomerengemisches 12, 19 und 20 mittels chromatographischer Methoden oder durch Hochvakuumdestillation ist nicht zu erreichen.

Die Möglichkeit, das Isomere 19 spektroskopisch rein zu erhalten, ergibt sich durch mehrmalige Umsetzung des Gemisches mit TCNE (1.1 Äquivalente bezogen auf 12), wobei das Isomere 12 schneller als 19 unter Bildung eines 1:1-Adduktes reagiert. Nach zwei- bis dreimaliger Wiederholung kann 19 in ca. 40% Ausbeute als schwach gelb gefärbtes Öl erhalten werden. Die Strukturen von 19 und 20 werden durch die NMR-Spektren bewiesen.

Tabelle 2 PMR-Daten von 19

	H _x	δ (ppm)	Multipliz.	J (Hz)
19	H ₂	4.80	s	-
	2H ₇	2.17	t	7.0
	H _{1,6}	5.32	m	-
	H _{4,5}	6.17	m	-
	H ₂	6.73	d	6.0
	4H _α	2.86	m	-
	2H _β	2.00	m	-

Tabelle 3 PMR-Daten von 20



20

H_X	δ (ppm)	Multi- pliz.	J (Hz)
H_2	4.78	s	-
$2H_7$	2.46	d	7.0

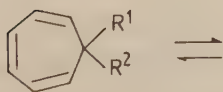
1.5 Versuche zur Hydridionabspaltung aus 19

Die zum Zweck der leichteren Hydridabspaltungsreaktion hergestellte Verbindung 19 erfüllt die in sie gesetzten Erwartungen nicht. Mit Tritylsalzen kann unter keiner Bedingung das Tropyliumsalz 13 erhalten werden. Auch die Methode von Crivello ²³, durch Umsetzung von 19 mit Ammoniumnitrat in Trifluoressigsäure und anschließend Basenzusatz zum gewünschten Produkt 6 zu gelangen, führt zu keinem Erfolg. Wie im Falle von 12 liefert auch das Isomere 19 nur polymere Produkte.

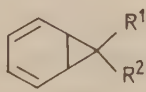
1.6 Zur Struktur der TCNE-Addukte an 12 und 19

Cycloheptatrien und substituierte Cycloheptatriene (21) stehen in einem valenztautomeren Gleichgewicht mit den Norcaradienen 22, wobei das Tautomere 22 in vielen Fällen nicht nachgewiesen werden kann ²⁷.

Die Einführung von π -Akzeptorsubstituenten am C-Atom-7 verschiebt das Gleichgewicht auf die Seite der Norcaradiene 22:



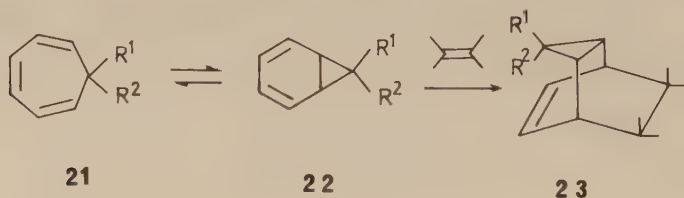
21



22

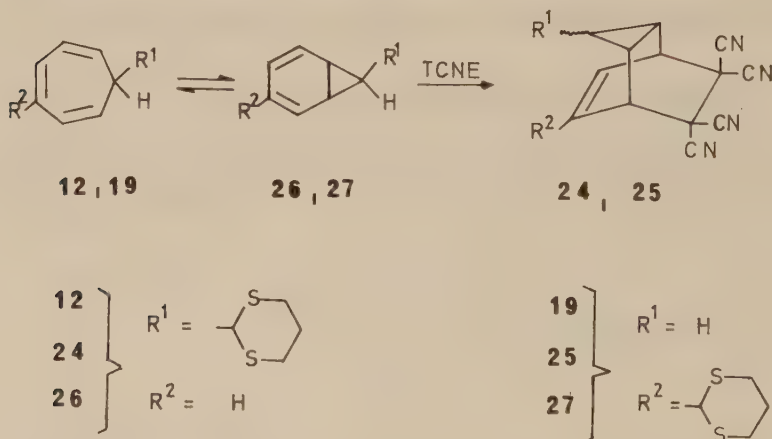
R^1	R^2	
H	CN	28
H	CO ₂ H	29
CO ₂ Me	CO ₂ Me	30
CN	CN	31
CN	CF ₃	32

Bei Diels-Alder Reaktionen des Cycloheptatriens und seiner Derivate tritt ausschließlich eine Umsetzung mit der bicyclischen Norcaradienform ein:



Enkomponenten sind z.B. Maleinsäureanhydrid, Acetylendicarbonsäureester ³³, 4-Phenyl-1.2.4-triazolin-3,5-dion ³⁴, Tetracyanäthylen ³⁵.

Die zur Trennung der isomeren Dithianyl-Cycloheptatriene 12 und 19 benützte Methode, die Umsetzung des Isomerengemisches mit TCNE in Benzol bei Raumtemperatur, liefert gleichfalls tricyclische Produkte, nämlich 24 und 25:



Die naheliegende Annahme, daß bei 12 der Dithianylrest das Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewicht beeinflusst, scheint fragwürdig, da zwei Trifluormethylgruppen am C-Atom 7 des Cycloheptatriens keine derartige Verschiebung verursachen. Deshalb kann man argumentieren, daß in der Verbindung 27 eine Elektronenverarmung im Dienteil eintritt, und deshalb 26 schneller reagiert. Auch an eine gewisse sterische

Hinderung in 27 könnte man denken.

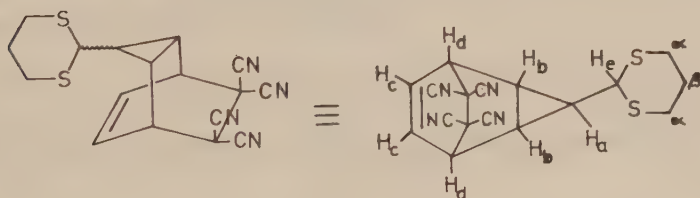
Eine weitere Erklärung für die schnellere Reaktionsgeschwindigkeit von 12 mit TCNE im Vergleich zu 19 besteht darin, eine EDA-Komplexbildung zwischen dem Dithianylrest und TCNE zu formulieren, zumal bei der Umsetzung der beiden Isomeren 12 und 19 mit dem Olefin eine Rotfärbung der Reaktionslösung auftritt.

EDA-Komplexbildungen organischer Schwefelverbindungen mit TCNE sind seit längerem bekannt. So bilden Disulfide mit TCNE tief gefärbte 1:1-Komplexe ³⁶.

Eigene Untersuchungen ergaben, daß 1,3-Dithian selbst mit TCNE einen intensiv roten Komplex bildet. Die Auswertung des NMR-Spektrums einer äquimolaren Lösung aus 1,3-Dithian und Tetracyanäthylen zeigt, daß dieser Komplex im Gleichgewicht mit den Ausgangskomponenten steht, wobei die Konzentration des Komplexes unterhalb der NMR-spektroskopischen Nachweisgrenze liegt.

Die Strukturen der beiden TCNE-Addukte 24 und 25 werden mit Hilfe ihrer NMR-Spektren bestimmt.

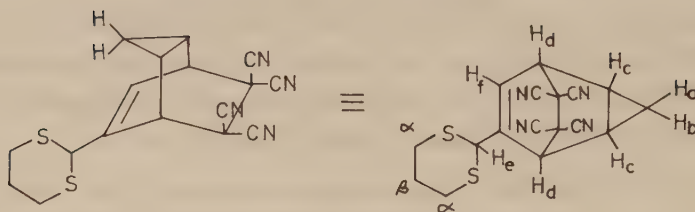
Tabelle 4 PMR-Daten von 24



24

H _x	δ (ppm)	Multipliz.	J (Hz)
H _a	0.82	aufgespalt. d verbr.	10.0
2H _b	1.63	d	2.0
4H	2.78	t	4.0
2H	1.90	m	-
H _e	3.90	d	10.0
2H _d	4.35	m	-
2H _c	6.27	m	-

Tabelle 5 PMR-Daten von 25

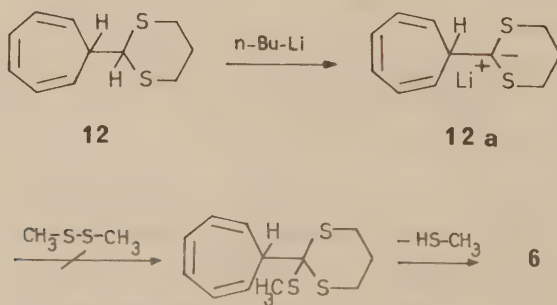


25

H_x	δ (ppm)	Multi- pliz.	J (Hz)
H_a	0.35	m	-
H_b	0.70	m	-
$2H_c$	1.69	m	-
$2H_d$	4.07	m	-
H_e	4.47	d	1.5
H_f	6.20	aufge- sp. d	7.0

1.7 Umsetzung von 12 mit n-Butyl-Lithium und Dimethyldisulfid

Ein weiterer Weg zum 2-Cycloheptatrienyliden-1,3-dithian (6) sollte folgendermaßen aussehen:



28

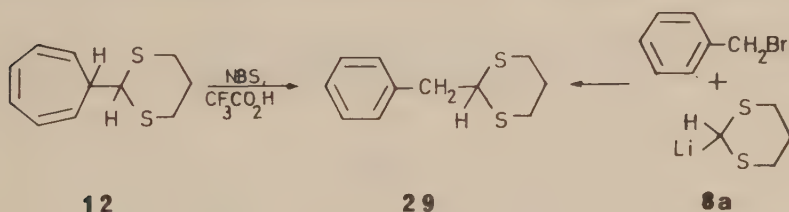
(Von 28 aus betrachtet, läßt sich die Reaktion dem Weg A (Schema 1) zuordnen, wobei $X = H$ und $Y = SCH_3$)

Die Umsetzung von 12 mit n-Bu-Li bei $-78^\circ C$ ergibt eine prächtig rot gefärbte Lösung von 12a, die bei Zugabe eines Äquivalentes Dimethyldisulfid eine gelbe Farbe annimmt. Nach der Aufarbeitung analog der Vorschrift von Ellison ³⁷ kann jedoch nur das Ausgangsprodukt 12 zurückgewonnen werden.

1.8 Reaktion von 12 mit Brom, N-Bromsuccinimid und Trifluoressigsäure

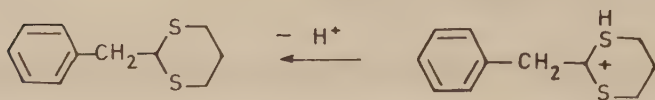
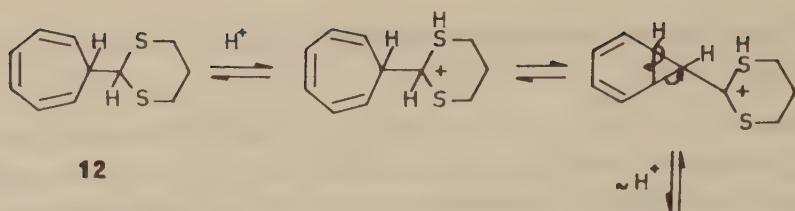
Die Versuche, 2-Cycloheptatrienyliden-1.3-dithian (6) nach der Doeringschen Methode herzustellen, brachten ein zunächst überraschendes Ergebnis. Mayer ⁴³ konnte bei der Umsetzung von Dityrpyl mit Brom und anschließender Dehydrobromierung mit Trimethylamin Heptafulvalen herstellen. Das intermediär gebildete Dibromaddukt wurde dabei nicht gefaßt.

Bei der entsprechenden Umsetzung von 12 mit Brom bzw. NBS wird ein Produkt isoliert, dessen spektrale Daten auf das 2-Benzyl-1.3-dithian hindeuten. Der Struktur-beweis gelingt durch eine unabhängige Synthese des Benzyl-1.3-dithians (29) aus 2-Lithium-1.3-dithian (8a) und Benzylbromid:



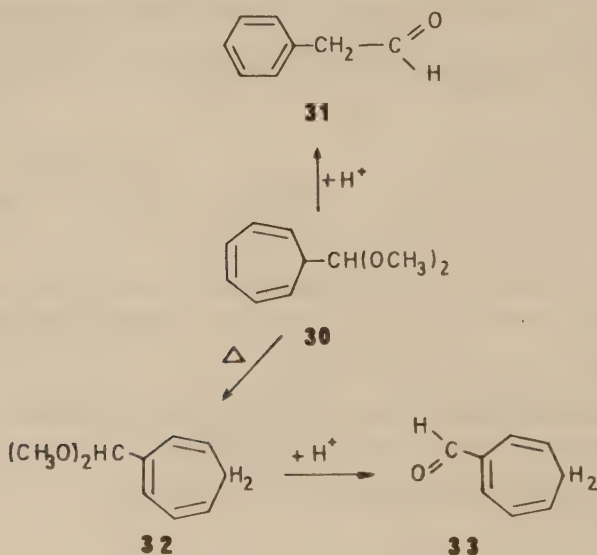
Dieselbe Isomerisierung wird bei der Umsetzung von 12 mit einer äquimolaren Menge Trifluoressigsäure erhalten. Das Isomere 19 dagegen verändert sich bei Zugabe von Trifluoressigsäure auch nach 24 Stunden nicht.

Die wahrscheinlichste Interpretation dieser Ergebnisse dürfte die folgende sein: Der Primärschritt besteht in einer Protonierung eines Schwefel-Atoms in 12 bzw. 19. Im Falle von 12 wird die Reaktion folgendermaßen formuliert:



Eine Beeinflussung des Cycloheptatrien-Norcaradien-Gleichgewichtes durch den Dithianylrest läßt sich beim Isomeren 19 nicht formulieren.

Die Literatur liefert zahlreiche Beispiele für die Umwandlung 7-substituierter Cycloheptatriene in die entsprechenden Benzylverbindungen. So führt die Reaktion des Dimethylacetals des Cycloheptatrien-7-aldehyds (30) mit Chlorwasserstoff nach Mukai und Mitarbeitern ³⁸ zum Benzylderivat 31, während das Isomere 32 unter denselben Bedingungen den Cycloheptatrien-3-aldehyd (33) ergibt:



Hierbei handelt es sich jedoch um die Reaktion der π -akzeptorsubstituierten Cycloheptatriene 30 und 32, während der Dithianylrest in 12 und 19, bzw. in deren S-protonierten Formen nicht als π -Akzeptor betrachtet werden kann.

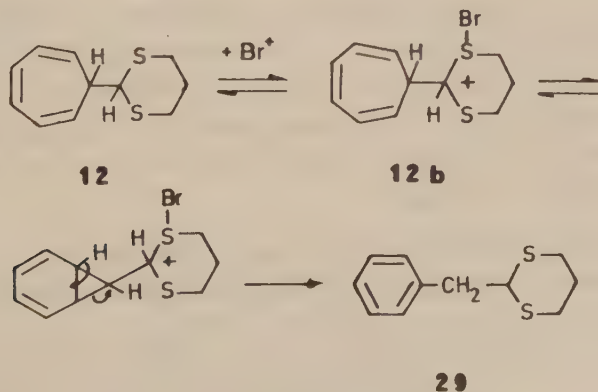
Ebenfalls um eine durch einen π -Akzeptorsubstituenten bewirkte Konstitutionsisomerisierung handelt es sich bei der säureinduzierten Umwandlung des Cycloheptatrien-7-carbonsäureäthylesters zum Phenylelessigsäureester, wie E. Buchner 1901 fand ³⁹.

Tropiliden selbst geht diese Isomerisierung, wie Untersuchungen von Harmon ²¹ und eigene Untersuchungen zeigen, nicht ein. Bei Zugabe von 50proz. Schwefelsäure ²¹ bzw. Trifluoressigsäure ⁴⁰ entstehen polymere Produkte, jedoch keine Benzolderivate.

Auch Ditropyl geht bei der Protonierung ^{40,41} keine Ringverengung unter Aromatisierung ein. Wie Ledwith und Mitarbeiter berichten ⁴¹, disproportioniert Ditropyl bei Zugabe von Perchlorsäure zu Tropiliden und Tropyliumperchlorat.

Tropiliden und Ditropyl lassen sich auch mit Brom bzw. NBS nicht zu den entsprechenden Benzylderivaten isomerisieren. Tropiliden reagiert mit Brom zu einem Dibromaddukt, das nach thermischer Bromwasserstoffabspaltung das Tropyliumbromid liefert ⁴². Ditropyl ergibt mit Brom ein nicht isoliertes Addukt, das bei Basenzusatz das Heptafulvalen ergibt ⁴³.

Die Interpretation der Reaktion von 12 mit Brom bzw. NBS, die ebenfalls 2-Benzyl-1,3-dithian liefert, entspricht der bei der Protonierung gemachten:



Die Bildung des S-Bromierungsproduktes 12b macht die Notwendigkeit eines Äquivalentes des Elektrophils und die Tatsache, daß kein Bromierungsprodukt gefunden wird, verständlich.

Die Bromierung der Schwefelgruppe in 1,3-Dithianen wird in der Literatur beschrieben. Dabei wird die Umwandlung 2-substituierter 1,3-Dithiane mit Brom ⁴⁴ bzw. NBS ⁴⁵ in die entsprechenden Carbonylverbindungen erreicht.

Wie eigene Versuche zeigen, liefert die Umsetzung des 1,3-Dithians selbst mit Brom bei -40°C ein gelbes Dibrom-Addukt, das sich bei -20°C jedoch schnell zersetzt. Nach hydrolytischer Aufarbeitung wird Paraformaldehyd isoliert. Auch dieser Befund macht einen Primärangriff des Elektrophils an einem Schwefel-Atom der Dithianylgruppe in 12 und 19 wahrscheinlich.

Die Verbindung 19 liefert mit Brom oder NBS nicht identifizierbare Produkte, bei denen ebenfalls die Dithianylgruppe angegriffen worden ist.

Die Befunde der Reaktionen von 12 und 19 mit den Elektrophilen TCNE, Trifluoressigsäure, Brom oder NBS lassen keine Aussagen über eine Akzeptorwirkung des Dithianylrestes zu, da in allen Fällen vorgelagerte Gleichgewichte zwischen den Dithianylgruppen und den Elektrophilen und das valenztautomere Gleichgewicht zwischen der Cycloheptatrien- und der Norcaradienform diskutiert werden müssen.

1.9 Dehydrierung von 12 und 19 mit Tetrachlor-o-Benzochinon

Substituierte Benzochinone werden bei Dehydrierungsreaktionen in der Hydroaromatenchemie verwendet. So haben 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-benzochinon (DDQ), Tetrachlor-o-benzochinon (o-Chloranil) und Tetrachlor-p-benzochinon (Chloranil) in der präparativen organischen Chemie eine breite Anwendung gefunden ⁴⁶. Die oben angeführte Reihenfolge entspricht der Einstufung nach fallendem Redoxpotential und damit der Wirksamkeit bei Dehydrierungsreaktionen ⁴⁷.

Die Umsetzung von 12 mit DDQ bei Raumtemperatur in Benzol liefert polymere, nicht identifizierbare Produkte, während Chloranil keine nennenswerte Reaktion zeigt.

Als geeignetes Dehydrierungsreagens erweist sich das o-Chloranil (35). Bei der Umsetzung von 12 mit zwei Äquivalenten 35 können nach säulenchromatographischer Aufarbeitung und fraktionierter Kristallisation in nahezu quantitativer Ausbeute zwei

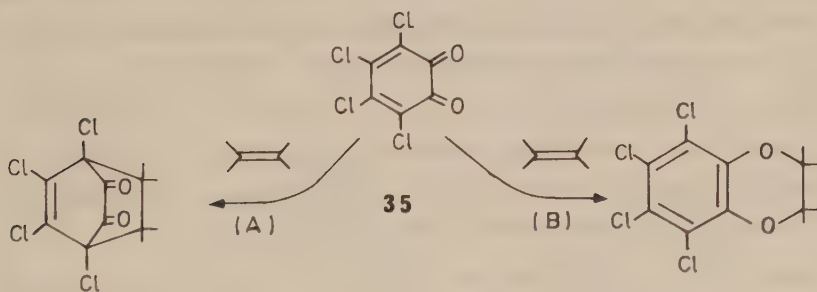
Produkte isoliert werden, bei denen es sich um 1:1-Addukte (Elementaranalysen, Massenspektren) aus 6 und 35 handelt.

Die Fähigkeit der Benzochinone, als Cycloadditionspartner bei Reaktionen mit ungesättigten Systemen zu dienen, ist seit langem bekannt. So reagiert Chloranil mit Butadien zu dem Diels-Alder-Addukt 34 ⁴⁸:



34

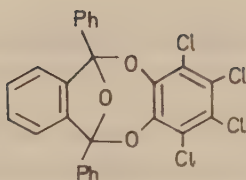
o-Chloranil (35) dagegen kann bei thermischen ⁴⁹ und photochemischen ⁵⁰ Reaktionen mit ungesättigten Verbindungen als Dienkomponente ⁴⁹⁻⁵² fungieren, wobei entweder der Butadienteil (Weg A, Produkt 36) oder der α -Diketonteil (Weg B, Produkt 37) in die Cycloaddition eingreift:



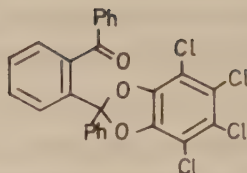
36

37

Komplizierter werden die Verhältnisse bei Umsetzungen von o-Benzochinonen mit Dienen. Die Strukturen der Produkte, die bei der Umsetzung von o-Chloranil mit Isobenzofuran erhalten werden, nämlich das Benzodioxocinderivat 38, sowie das Dioxol 39, wie auch die Addukte 36 und 37, lassen sich an Hand charakteristischer IR-Frequenzen der C-O bzw. C=O-Schwingungen ermitteln ^{50b}.



38



39

1.9.1 Zur Struktur der o-Chloraniladdukte 40 und 41

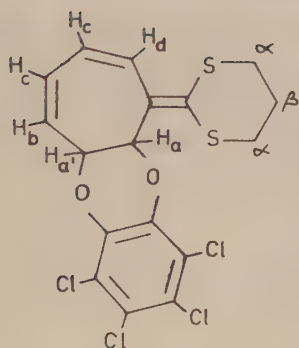
Nach Aussage der IR-Spektren (Abb. 1 und 2) handelt es sich bei den Reaktionsprodukten des Heptafulvenderivates 6 mit o-Chloranil (35), die in 20% (Addukt 40) bzw. 70% Ausbeute (Addukt 41) anfallen, um Verbindungen mit Benzodioxenstruktur, da keine Carbonylbanden auftreten und die charakteristischen C-O-Frequenzen bei 1420 cm^{-1} für 40 bzw. 1431 cm^{-1} für 41 im Bereich des für Benzo-1,4-dioxene typischen Gebietes erscheinen. Beide Addukte zeigen auch die von Horner und Merz ^{49a} beschriebene Farbreaktion der Benzodioxene mit konz. Schwefelsäure und Spuren konz. Salpetersäure, eine prächtig violette Farbe, die nach einiger Zeit in rot umschlägt.

Dies bedeutet, daß o-Chloranil (35) in beiden Fällen als Heterodienkomponente an der Reaktion mit einer Doppelbindung des Siebenringsystemes teilgenommen hat.

Die Struktur des 1:1-Adduktes 40, das in 20% Ausbeute anfällt, war bis jetzt nicht zu klären. Wegen seiner extremen Schwerlöslichkeit kann kein NMR-Spektrum aufgenommen werden. Selbst CAT-NMR-Versuche brachten kein Ergebnis, da sich das Produkt beim Erhitzen in den entsprechenden Lösungsmitteln zersetzt.

Vom Produkt 41, das in 70% Ausbeute isoliert werden kann, wurde ein NMR-Spektrum angefertigt, das folgende Daten aufweist:

Tabelle 6 PMR-Daten von 41



H _x	δ (ppm)	Multi- pliz.	J (Hz)
2H _β	2.28	m	-
4H _α	2.88	m	-
2H _{a,a}	4.79	m	-
3H _{b,c}	5.99	m	-
H _d	6.69	d	11.0

41

Aus dem Integrationsverhältnis der Signale läßt sich neben den sechs Dithianylprotonen auf die Existenz von zwei gesättigten und vier ungesättigten Protonen schließen. Das Verhältnis der olefinischen Protonen von 3 : 1 wird als Hinweis auf eine unsymmetrische Addition von 35 an 6 angesehen. Eine exakte Zuordnung der Signale ist infolge der Komplexität der Spinsysteme nicht möglich. Abbildung 3 zeigt das PMR von 41.

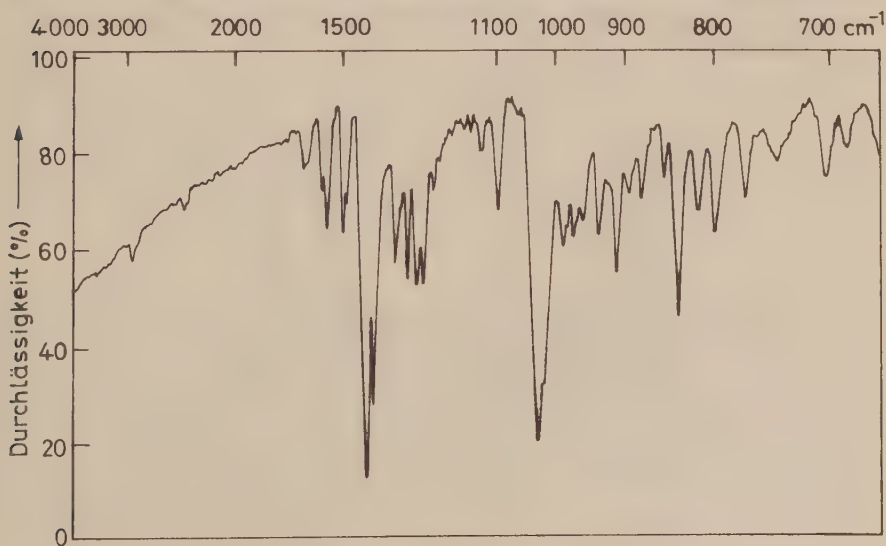


Abb. 1: IR-Spektrum von 40 (KBr)

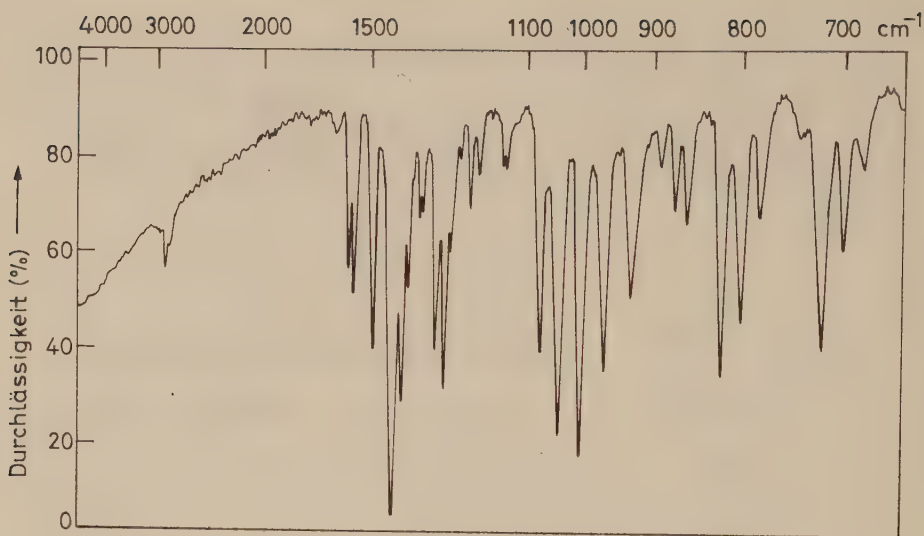


Abb. 2: IR-Spektrum von 41 (KBr)

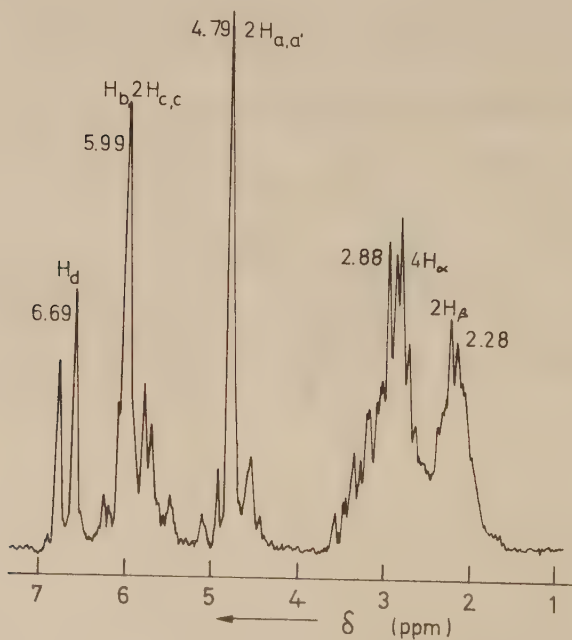


Abb. 3: 60 MHz-PMR-Spektrum von 41 (CDCl_3)

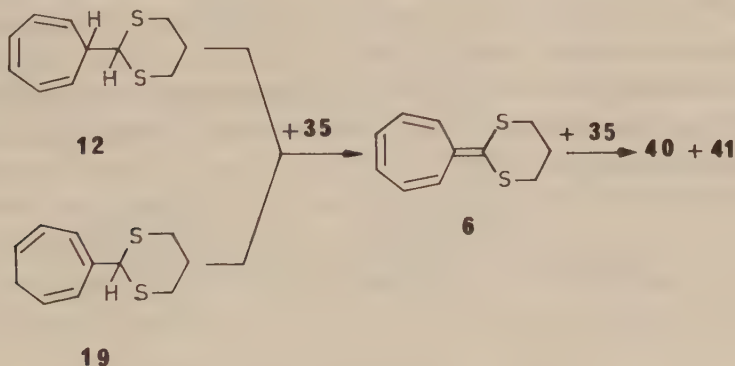
1.9.2 Umsetzung von 19 mit o-Chloranil

Aus dem Vorliegen der beiden 1:1-Addukte des gesuchten 2-Cycloheptatrienyldens (6) mit o-Chloranil (35) kann jedoch nicht ohne weiteres geschlossen werden, daß 6 tatsächlich primär gebildet wird und anschließend mit 35 zu den Addukten 40 und 41 reagiert. Es muß ebenfalls eine zunächst stattfindende Cycloaddition von 35 an die Dihydroverbindung 12 und eine anschließende Dehydrierung des Adduktes in Betracht gezogen werden.

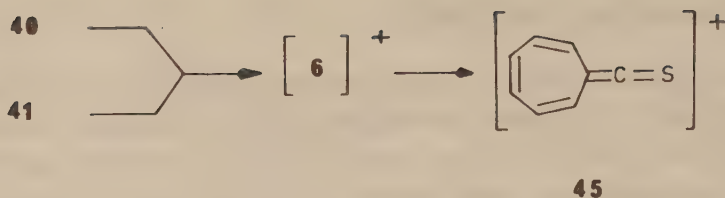
Träfe letzteres zu, so dürften bei der Umsetzung der mit 12 isomeren Verbindung 19 mit o-Chloranil (35) nicht beide Addukte 40 und 41 gebildet werden.

Die Reaktion von 19 mit zwei Äquivalenten o-Chloranil (35) in Benzol bei Raumtemperatur liefert beide Produkte 40 (25% Ausbeute) und 41 (70% Ausbeute).

Dieser experimentelle Befund ist als Beweis für die primär stattfindende Dehydrierung von 12 bzw. 19 zum Heptafulvenderivat 6 und dessen anschließender Cycloaddition mit o-Chloranil zu werten:



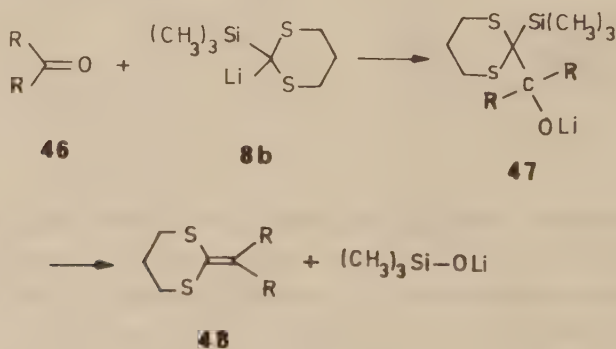
Die Massenspektren der Addukte 40 und 41 zeigen als Hauptreaktion den Zerfall in die Edukte 6 und 35. Bei Verbindung 40 erscheint der Molekülpeak bei 454 ME (entsprechend dem berechneten Molekulargewicht) in geringer Intensität (5%). Als Basispeak tritt der des 2-Cycloheptatrienyldien-1,3-dithians (6) bei 208 ME auf. Ein weiterer charakteristischer Peak bei 134 ME ist dem Kation des Thiaheptafulvens (Cycloheptatrien-thioketen, 45) zuzuordnen:



Das Abbauschema des Adduktes 41 entspricht dem der Verbindung 40, d.h. Retro-Diels-Alder-Reaktion und Fragmentierung der Edukte, so daß durch Vergleich der beiden Massenspektren kein Rückschluß auf die Struktur von 40 gezogen werden kann. (Molekülpeak 454 ME, 4 %; 208 ME, 100 %; 134 ME, 33 %).

1.10 Die 'Peterson'-Carbonyl-Olefinierung

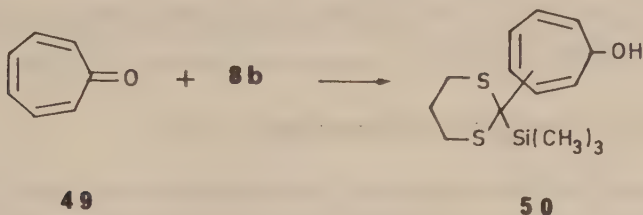
Der im Schema 1 beschriebene Weg C zur Herstellung von 6 basiert auf einer Methode, die von D.J. Peterson⁵³ eingeführt wurde. Diese Carbonyl-Olefinierungsreaktion zur Synthese von Keten-thioacetalen aus Aldehyden und Ketonen wurde von drei Arbeitsgruppen⁵⁴⁻⁵⁶ etwa gleichzeitig beschrieben. Die dabei eingesetzten Carbonylverbindungen schließen aromatische, sterisch gehinderte, enolisierbare sowie α, β -ungesättigte Ketone und Aldehyde ein. Der Mechanismus dieser Olefinierungsreaktion von Carbonylverbindungen 46 mit 2-Lithium-2-trimethylsilyl-1,3-dithian (8b) wird von Seebach^{54b} folgendermaßen formuliert:



In einer Eintopfreaktion entstehen direkt die Ketenthioacetale (2-Alkyliden- oder 2-Aryliden-1,3-dithiane) 48.

1.10.1 Umsetzung von Tropon (49) mit 8b

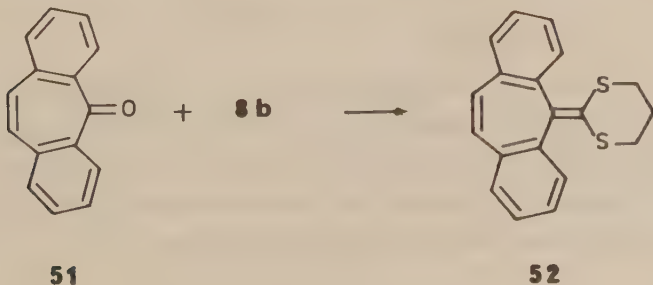
Die Umsetzung von Tropon (49) mit 8b unter den für diese Reaktion üblichen Bedingungen liefert nicht das Ketenthioacetal 6, sondern, wie anhand des NMR-Spektrums zu erkennen, ein Gemisch isomerer Dithianyl-7-hydroxy-cycloheptatriene 50. Das Gemisch der instabilen Verbindungen 50 kann nicht weiter aufgetrennt werden.



Dieses Ergebnis läßt sich aus dem ambifunktionellen elektrophilen Charakter des Tropons (49) erklären.

1.10.2 Reaktion von Dibenzotropon (51) mit 8b

Eine Möglichkeit, die unerwünschte Nebenreaktion zu verhindern, besteht darin, das Tropon durch sterische und elektronische Effekte so zu verändern, daß ein nucleophiler Angriff an den Positionen 2-7 nicht mehr stattfinden kann. Dies kann durch Benzoannelierung geschehen, wobei zweckmäßigerweise das 2,3-5,6-Dibenzotropon verwendet wird. Bei der Umsetzung von 51 mit 8b in Tetrahydrofuran bei -40°C kann nach hydrolytischer und säulenchromatographischer Aufarbeitung das erwartete Di-benzo-cycloheptatrienyliden 1,3-Dithian (52) in ca. 70 % Ausbeute isoliert werden:



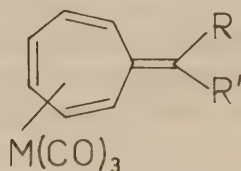
Die Struktur von 52 steht in Einklang mit den spektroskopischen Daten. Neben korrektem, massenspektroskopisch bestimmten, Molekulargewicht und exakter Elementaranalyse zeigt das NMR-Spektrum von 52 außer einem Triplett der 4 α -H-Atome bei $\delta = 2.70$ und dem Quartett der beiden β -Protonen bei $\delta = 1.98$ des Dithianylrestes zwei Singulets bei $\delta = 6.88$, entsprechend den beiden Siebenringprotonen und $\delta = 7.30$, das den acht aromatischen Protonen zuzuordnen ist.

Das in Methylenchlorid aufgenommene UV-Spektrum weist eine längstwellige Absorptionsbande bei 325 nm ($\epsilon = 5400$) auf.

1.10.3 Synthese des Eisentricarbonylkompleses von 6

Eine weitere Möglichkeit, die Reaktivität des Tropons zu beeinflussen, besteht in der Komplexierung des Siebenringes mit Metallcarbonylen. Die Komplexbildung sollte sich auf die Stabilität des gebildeten Produktes auswirken.

Johnson und Mitarbeiter nützten diesen stabilisierenden Einfluß von Metallcarbonylen auf elektronenreiche Systeme zur Herstellung von Heptafulven-eisentricarbonyl-⁵⁷, Chrom-, Molybdän- und Wolframtricarbonylkomplexe ⁵⁸ 53 aus.



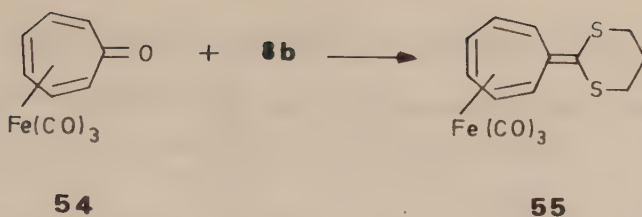
53

R = H, CH₃

M = Fe, Cr, Mo, W

R = CH₃, CH₃

Bei der Umsetzung des aus Tropon und Dieisenenneacarbonyl zugänglichen 2.3.4.5-Tetrahapto-cycloheptatrienon-eisentricarbonyl (54) ⁵⁹ mit 2-Li-2-trimethylsilyl-1.3-dithian (8b) in THF bei -78°C kann nach hydrolytischer und säulenchromatographischer Aufarbeitung in 40 % Ausbeute das gewünschte Heptafulvenderivat 55 als luftempfindliches, thermisch instabiles rotes Öl erhalten werden:



Die Zuordnung der NMR-Signale (siehe Abb. 4) erfolgt in Analogie zum Spektrum des 8,8-Dimethyl-heptafulven-eisentricarbonylkomplexes (53, R = R' = CH₃) ^{57b}.

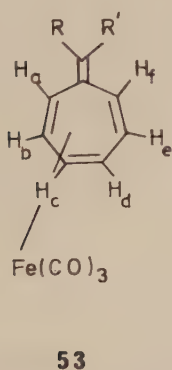
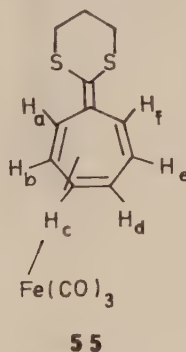


Tabelle 7 PMR-Daten von 53 und 55

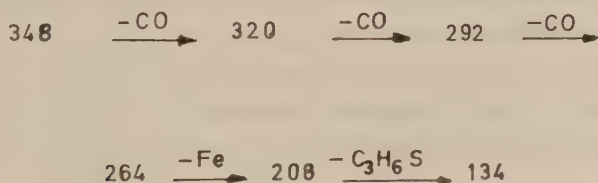
δ (ppm)	H _x	δ (ppm)
3.95	H _a	4.30
5.42	H _{b,c}	5.48
	H _{e,f}	
2.95	H _d	3.13

R = R' = CH₃



Die Signale der 4 α -Protonen des Dithianylrestes bei δ = 2.90 überlagern sich dem Signal des Protons H_d. Die beiden β -Protonen führen bei δ = 2.13 zu einem Multiplett.

Im Massenspektrum von 55 erkennt man folgendes Abbauschema:



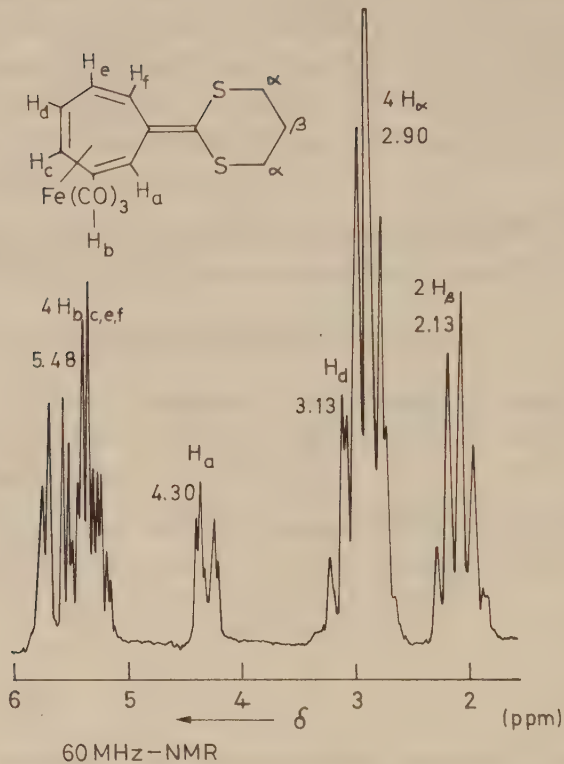


Abbildung 4 60 MHz-PMR-Spektrum von 55 (CDCl₃)

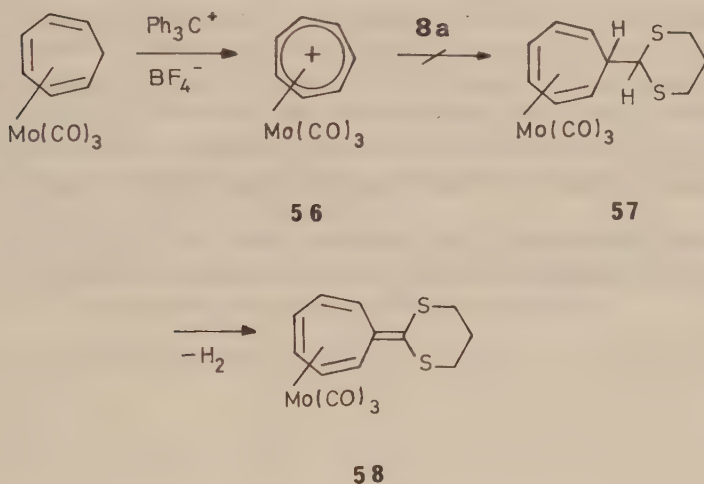
Man sieht die sukzessive Abspaltung von drei Kohlenmonoxidmolekülen und des Eisens, wobei das Kation des Dithianyl-heptafulvens (6, 208 ME) den Basispeak liefert. Der weitere Abbau dieses Ions gleicht dem Muster der beiden Addukte 40 und 41 von o-Chloranil (35) an 2-Cycloheptatrienyliden-1.3-dithian (6). Auch hier tritt wieder der dem Cycloheptatrien-thioketen-Kation (45) zuzuordnende Peak bei 134 ME auf. Weiterhin charakteristisch und in Übereinstimmung mit Literaturangaben^{57b} sind die Carbonylfrequenzen im IR-Spektrum von 55. Zum Vergleich sind die Daten von 53, R = R' = CH₃ angegeben:

55 (Cyclohexan): 2042, 1984, 1969 cm⁻¹;

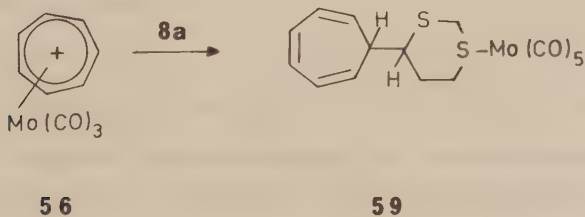
53 (n-Heptan): 2052, 1989, 1978 cm⁻¹.

1.11 Umsetzung des Tropylium-Molybdäntricarbonyl-salzes 56 mit 8a

Versuche, auch den Molybdäntricarbonylkomplex des 2-Cycloheptatrienyliden-1,3-dithians (58) zu synthetisieren, waren folgendermaßen geplant:



Die beabsichtigte Synthese scheitert bei der Umsetzung von 56 ($\text{X} = \text{BF}_4$) mit 2-Li-1,3-dithian (8a). In einer Ausweichreaktion bildet sich statt der gewünschten Dihydroverbindung 57 ein bei Raumtemperatur instabiles rotes Öl, dessen spektralen Daten darauf hindeuten, daß nicht mehr der Cycloheptatrienrest, sondern ein Schwefelatom des Dithianylrestes durch eine Molybdäncarbonylgruppe komplexiert ist. Es muß also die Verbindung 59 entstanden sein, wobei der Bildungsmechanismus unklar ist:



1.12 Diskussion der Ergebnisse

Aus den experimentellen Befunden lassen sich folgende Schlüsse ziehen: obwohl die Schwefelatome in 1,3-Dithianylanionen eindeutig eine stabilisierende Wirkung zeigen, die als Elektronenakzeptoreffekt zu interpretieren ist, ist ein entsprechender Einfluß der Schwefelatome auf das 2-Cycloheptatrienyliden-1,3-dithian nicht oder nur schwach zu erkennen.

Der Grundkörper 6 ist so reaktiv, daß er im Falle des o-Chloranils sofort zu den Addukten 40 und 41 weiterreagiert. Stabile Derivate des Dithianyl-heptafulvens (6) lassen sich isolieren, wenn die π -Elektronendichte des Siebenringes verringert wird.

Dies kann durch Dibenzoannelierung des Siebenringesystemes, wie in 52, oder durch Komplexierung mit Übergangsmetallcarbonylen, wie im Eisentricarbonylkomplex 55, geschehen.

2. Reaktionen von Tropondichloriden mit Eisenpentacarbonyl

2.1 Allgemeines

Reaktionen von Metallcarbonylen mit organischen Halogenverbindungen sind seit langem bekannt.

Criegee und Schröder ⁶⁰ nutzten die Reaktion von Nickel-tetracarbonyl mit 3,4-Dichlor-tetramethyl-cyclobuten aus, um den Nickeldichlorid-Komplex des Tetramethyl-cyclobutadiens herzustellen.

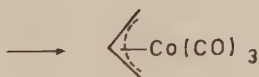
Organische Tri- und Tetrahalogenverbindungen liefern mit Metallcarbonylen Organoclusterverbindungen komplizierter Struktur ⁶¹.

W. Hieber ⁶² setzte organische Monohalogenide mit Dicobaltoctacarbonyl um und erhielt instabile Organocobalt-tetracarbonyle bzw. deren Folgeprodukte.

Allylbromid (60) liefert mit Natriumtetracarbonyl-cobaltat den Allylcobalt-tricarbonyl-Komplex 61 ⁶³:



60



61

Coffey ⁶⁴ beschrieb Reaktionen von Eisenpentacarbonyl mit geminalen Dihalogeniden, wobei nach der Bruttogleichung



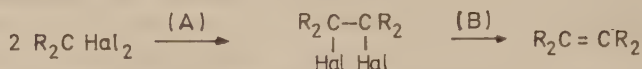
in guten Ausbeuten die entsprechenden Äthylenderivate isoliert werden konnten.

1972 wurden die Reaktionen derselben Dihalogenide mit Dicobaltoctacarbonyl von Seyferth ⁶⁵ erneut untersucht. Produkte waren wiederum die Äthylenderivate.

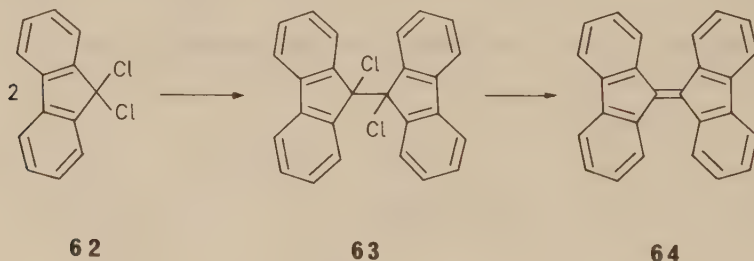
Von beiden Autoren beschriebene Umsetzungen waren die Reaktionen des 9,9-Dichlorfluorens (62) mit Eisenpentacarbonyl bzw. Dicobaltoctacarbonyl, die jeweils in über

90% Ausbeute Bisfluorenyliden (64) lieferten.

Coffey favorisiert dabei einen Mechanismus, bei dem eine Carbenzwischenstufe auftreten soll. Seyferth schließt auf Grund seiner Untersuchungen auf einen Radikalmechanismus. Danach soll im ersten Schritt (A) eine Kupplungsreaktion eintreten, der im zweiten Schritt (B) die Enthaloogenierung des vicinalen Dihalogenids folgt, was durch unabhängige Untersuchungen bestätigt werden konnte:

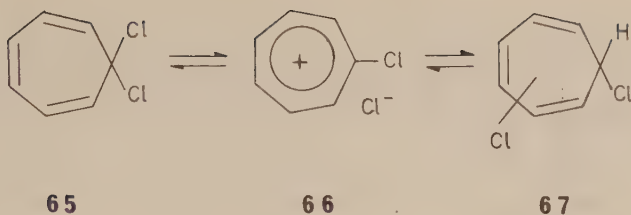


Seyferth schloß den von Coffey vorgeschlagenen Mechanismus über eine Carbenzwischenstufe oder einen Carbenkomplex durch einen Versuch mit 62 aus, bei dem das vicinale Dichlorid 63 neben 64 erhalten worden war. Das Dichlorid 63 ließ sich mit Metallcarbonyl nahezu quantitativ zum Bisfluorenyliden (64) umsetzen, womit 63 als Zwischenprodukt bei der Bildung von 64 bewiesen war:



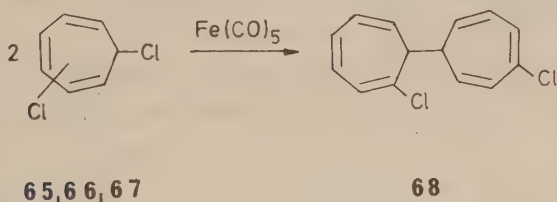
2.2 Umsetzung von Dichlortropiliden mit Eisenpentacarbonyl

Dichlortropiliden läßt sich aus Tropon mit Thionylchlorid ⁶⁶, Phosphorpentachlorid ⁶⁷, Phosgen bzw. Oxalylchlorid ⁶⁸ herstellen. Über seine Struktur finden sich in der Literatur widersprüchliche Angaben. Jones ⁶⁶ beschreibt das gelbe, sublimierbare Produkt als das geminale Dichlortropiliden 65, wahrscheinlich wegen dessen glatter Reaktion zum Tosylhydrazon. Föhlisch ⁶⁸ dagegen interpretiert die NMR-Spektren des durch Umsetzung von Tropon mit Phosgen erhaltenen Produktes (gelb, sublimierbar) als ein Gemisch isomerer Dichlortropilidene 67. Das in flüssigem Schwefeldioxid aufgenommene NMR-Spektrum wird als das des Chlortropylumchlorids (66) angesehen. Es lassen sich demnach folgende Gleichgewichte diskutieren:



Bei der Umsetzung des frisch sublimierten Dichlortropilidens mit einem Überschuß an Eisenpentacarbonyl in siedendem Benzol (3 Stunden) treten im Reaktionsgemisch wechselnde Farberscheinungen auf (grün, rot), die auf intermediär entstandene Carbonylkomplexe schließen lassen. Die nach beendeter Kohlenmonoxidentwicklung in 80 % Ausbeute isolierte Verbindung erweist sich als das Dichlorditropylderivat 68. Das ölige Produkt 68 ist bei Raumtemperatur einige Zeit haltbar:

Tabelle 8 PMR-Daten von 68



H _x	δ (ppm)	Multi- pliz.
H _a	2.23	m
H _b	2.77	m
3H _c	5.24	m
7H _d	6.40	m

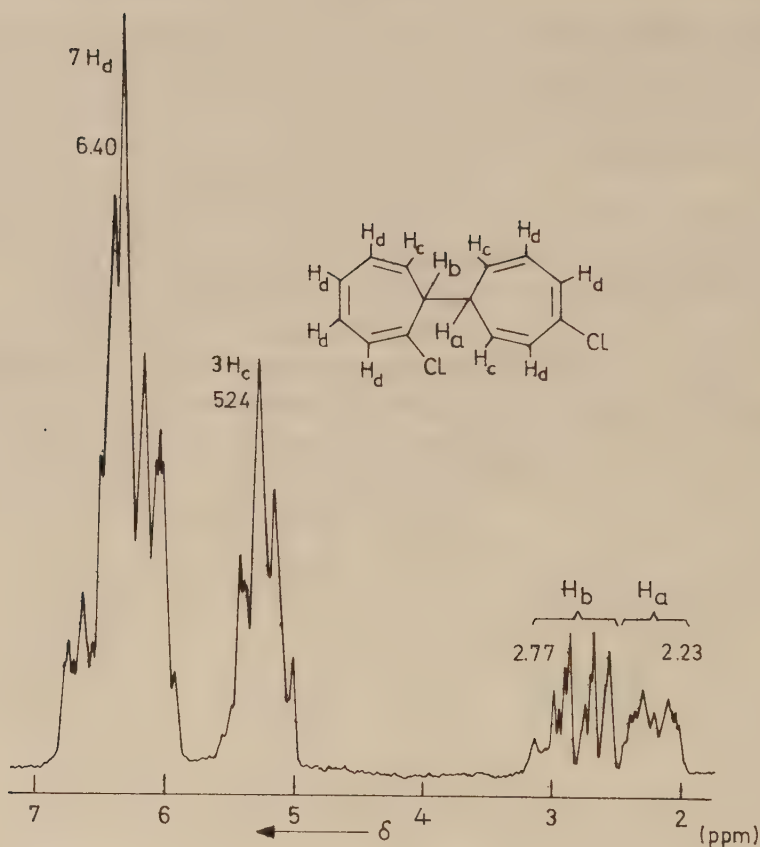
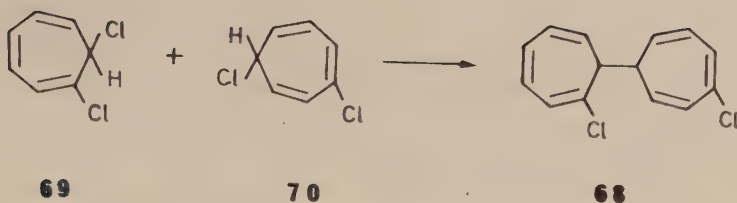


Abbildung 5 60 MHz-PMR-Spektrum von 68 (CDCl_3)

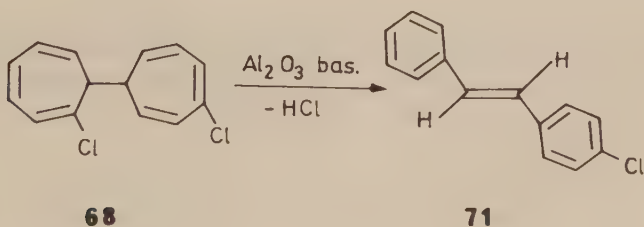
Bei der Bildung von 68 haben demnach, wenn man den Seyferth'schen Radikalmechanismus als zutreffend annimmt, die Isomeren 69 und 70 in folgender Weise miteinander reagiert:



Eine weitere Interpretation wird am Ende dieses Kapitels gegeben.

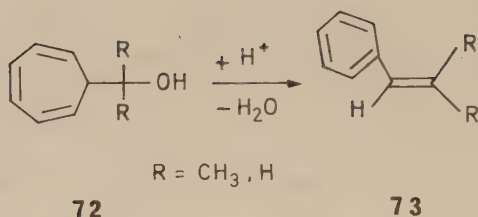
2.2.1 Reaktion von 68 mit basischem Aluminiumoxid

Umsetzungen des 1,10-Dichlorditropyls (68) mit Aminen (Hünigbase, Triäthyl- und Diäthylamin) oder Natrium-äthanolat liefern keine definierten Produkte. Ein einheitliches Reaktionsprodukt wird jedoch bei der Behandlung von 68 mit basischem Aluminiumoxid erhalten. Unter Selbsterwärmung spaltet eine benzolische Lösung von 1,10-Dichlor-ditropyl (68) bei säulenchromatographischer Aufarbeitung über basischem Aluminiumoxid Chlorwasserstoff ab, wobei quantitativ trans-4-Chlor-Stilben (71) erhalten wird. 68 erfährt unter diesen Bedingungen eine doppelte Ringverengung:



Aus der Literatur sind eine Vielzahl Ringverengungsreaktionen von Cycloheptatrienen bekannt, die allesamt über ein Cycloheptatrienyl-carbinyl-Kation verlaufen. Dieses Kation erleidet eine Valenztautomerisierung zum Norcaradienyl-carbinyl-Kation und anschließend eine Ringöffnung des Cyclopropyl-carbinyl-Kations zum aromatischen System ⁶⁹⁻⁷⁴.

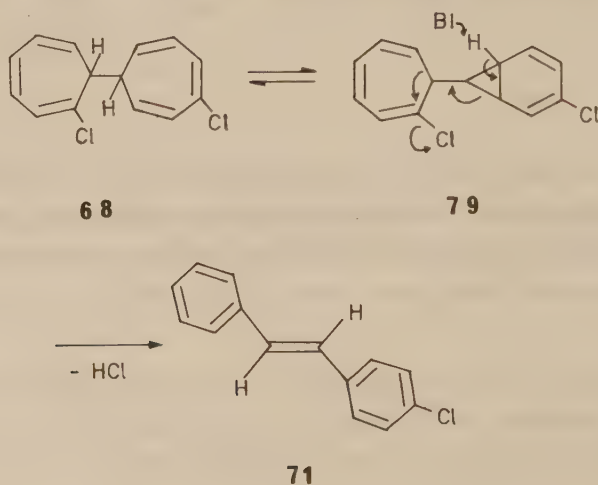
So liefert die Solvolyse des 7-Cycloheptatrienyl-3,5-dinitrobenzoesäuremethylesters in ca. 20% Ausbeute Styrol ⁶⁹. Doering ⁷⁰ und Pettit ⁷¹ erhielten bei ihren Versuchen, durch Behandlung der Alkohole 72 mit Säuren Heptafulvene herzustellen, die Styrol-derivate 73:



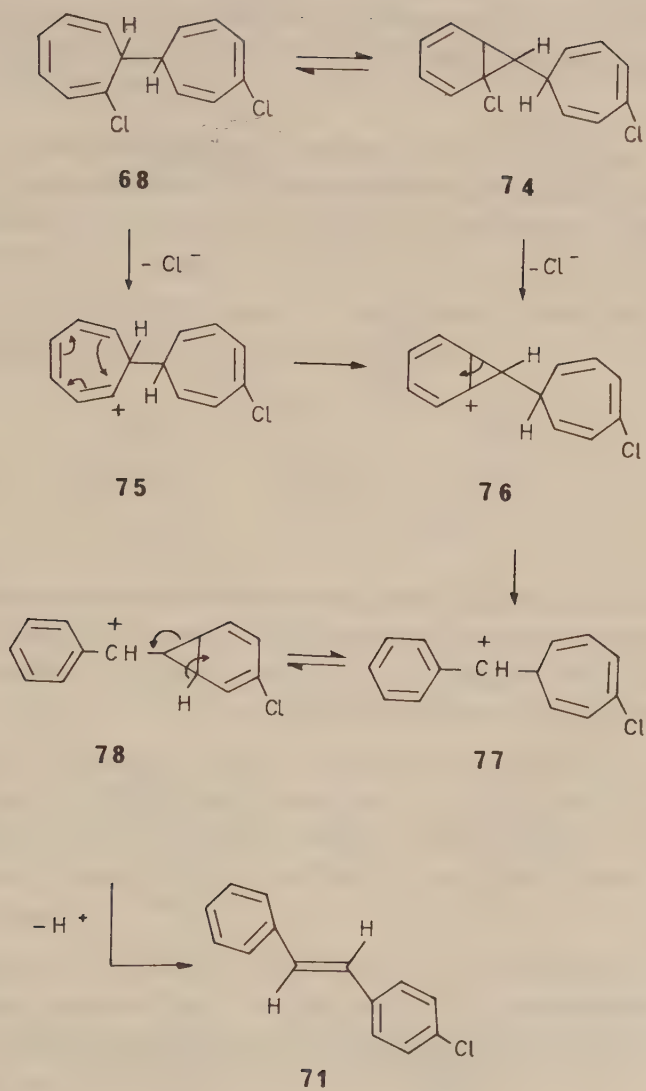
2.2.2 Diskussion möglicher Mechanismen

Die Bildung des trans-4-Chlor-Stilbens (71) lässt sich folgendermaßen formulieren (siehe Schema 2): Das nach Abspaltung des Chlorid-Ions (Al_2O_3 bzw. $\text{Al}(\text{OH})_3$ fungiert dabei als Lewis-Säure) entstehende Kation 75 geht in das isomere Kation 76 über. 76 kann aber auch über das Isomere 74 durch Chloridabspaltung gebildet werden. Das Kation 76 erleidet seinerseits die Ringverengung zum Benzyl-Kation 77. Das Cycloheptatrienyl-carbinyl-Kation 77 steht im Gleichgewicht mit dem Norcaradienyl-carbinyl-Kation 78⁷⁵, das nach Abspaltung eines Protons in trans-4-Chlorstilben (71) übergeht.

Daneben kann ein Mechanismus diskutiert werden, der die Basenwirkung des Aluminiumoxids berücksichtigt, obwohl andere Basen (Amine, Alkoholat) diese Reaktion nicht ergeben:



Schema 2:

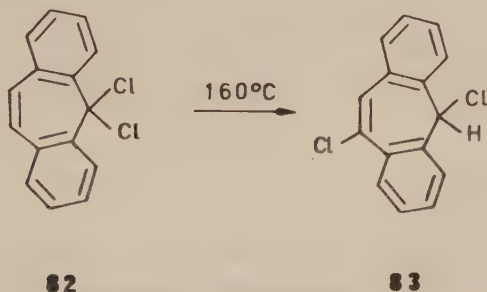


Das trans-4-Chlor-Stilben (71) wurde durch seine spektralen Daten, sowie seine physikalischen und chemischen Eigenschaften und deren Vergleich mit Literaturangaben ⁷⁸ identifiziert.

2.3 Umsetzung von 1,1-Dichlor-2,3,6,7-dibenzocyclohepten mit Eisenpentacarbonyl

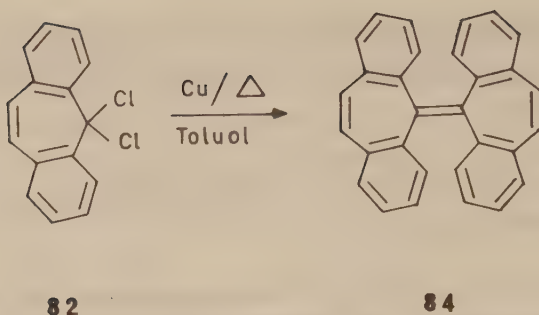
Neben den Cycloheptatrien-Norcaradien-Valenzisomerisierungen sind eine Vielzahl von sigmatropen Umlagerungen von Tropilidenen bekannt. Die 1,5-sigmatrope Wasserstoffverschiebung gehört zum gesicherten Bestand der Cycloheptatrien-Chemie (vgl. Umwandlung von 12 in 19).

Aber auch andere Reste als der Wasserstoff können wandern. Erhitzt man das Dibenzodichlortropiliden 82 auf 160°C, so wird das Isomere 83 isoliert ⁷⁹:

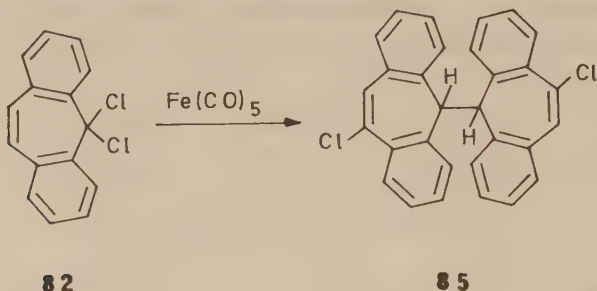


Während Dichlortropiliden in Lösung als Isomerengemisch 67 vorliegt, ist die geminale Anordnung der beiden Chloratome im Dibenzoderivat 82 durch Arbeiten verschiedener Gruppen gesichert ⁷⁹⁻⁸¹. 82 kann deshalb eher als Dichlortropiliden (67) als Ausgangsverbindung für die Synthese eines Heptafulvalens, in diesem Fall 84, mittels Metallcarbonylen dienen.

Das Tetrabenzo-2,3,2'.3',6,7,6'.7'-heptafulvalen (84) ist durch Umsetzung von 82 mit Kupferpulver in siedendem Toluol ⁸⁰ bzw. mit Kupferbronze in siedendem Tetralin ⁸¹ in über 80 % Ausbeute hergestellt worden. Unter diesen Bedingungen tritt also keine Umlagerung von 82 in 83 ein:



Die Reaktion von 82 mit Eisenpentacarbonyl in siedendem Benzol liefert nach 3 bzw. 19 Stunden in ca. 70 % Ausbeute das Kondensationsprodukt 85:



Die Versuche, 85 durch Umsetzung mit Kupferpulver in siedendem Toluol in 84 überzuführen, blieben ohne Erfolg. 85 kann quantitativ zurückgewonnen werden.

Den Beweis für die Struktur von 85 liefert das NMR-Spektrum. Neben den Signalen der aromatischen ($\delta = 8.20$, m, 4 H; $\delta = 7.07$, m, 12 H) und olefinischen Protonen ($\delta = 7.50$, m, 2 H) treten bei $\delta = 4.78$ und $4.57, 2$ d, 2 H) die Signale von zwei aliphatischen Protonen auf.

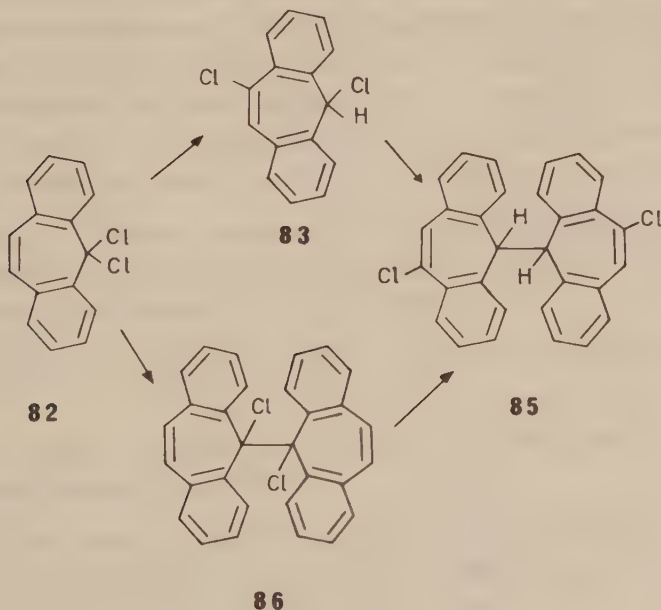
2.4 Diskussion der Ergebnisse

Da das Dibenzodichlortropiliden (82) sich erst bei 160°C in das Isomere 83 umlagert, das formal das Edukt der Dimerisierung zu 85 darstellt, läßt sich das experimentelle Ergebnis auf zweierlei Weise interpretieren:

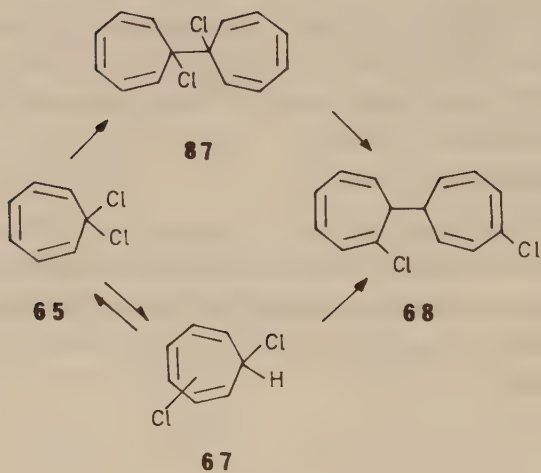
1. Das Dibenzodichlortropiliden (82) lagert sich bereits bei der Temperatur des siedenden Benzols in Gegenwart von Eisenpentacarbonyl in das Isomere 83 um.
2. Das aus 82 mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ primär gebildete Ditropylderivat 86 isomerisiert unter den Versuchsbedingungen zu 85, bevor die Enthalogenerierung zu 84 stattfindet. Wird die Umsetzung von 82 mit Eisenpentacarbonyl nach 30 Minuten abgebrochen, so kann außer nicht umgesetzter Ausgangsverbindung 82 nur 85 in ca. 15% Ausbeute erhalten werden, 86 wird nicht gefunden (siehe Schema 3).

In Analogie zu diesen Befunden läßt sich die Umsetzung des Dichlortropilidens (65, 67) mit Eisenpentacarbonyl in gleicher Weise entweder als Reaktion des geminalen Dichlorids 65 zum vicinalen Dichlorditropyl 87 und dessen anschließende Isomerisierung zu 68, oder als Gleichgewichtsreaktion $\text{65} \rightleftharpoons \text{67}$ und der Kondensation zu 68 formulieren (siehe Schema 4).

Schema 3:



Schema 4:



3. Zur Chemie des Bis-2.4.6-cycloheptatrienylidens (Heptafulvalen)

3.1 Allgemeines

Heptafulvalen (88) erregte schon früh das Interesse der theoretischen Chemiker. Auch nach seiner Synthese ^{82,83} waren es vor allem theoretische Aspekte, die in Arbeiten über diese Verbindung behandelt wurden.

Heptafulvalen stellt eine instabile, kristalline Substanz dar. Sie wurde erstmals ⁸² aus Tropyliumbromid, dessen reduktive Dimerisierung zu Dihydroheptafulvalen (Ditropyl), das durch sukzessive Behandlung mit Brom und Trimethylamin dehydriert wurde, in 22 % Ausbeute erhalten. Eine weitere Herstellungsmethode von 88 ist die Dimerisierung des Cycloheptatrienylidens, das durch Photo- bzw. Thermolyse des Natriumsalzes des Tropontosylhydrazons gebildet wird ⁸³.

Bergmann und Mitarbeiter ⁸⁴ kommen anhand von LCAO-MO-Rechnungen an einem planaren Modell zu dem Ergebnis, daß im Heptafulvalenmolekül eine beträchtliche Bindungsalternanz und damit nur eine geringe π -Elektronendelokalisierung auftreten sollte. Berechnungen mit dem verfeinerten SCF-Modell durch Nakajima et al. ⁸⁵ und Silvestri und Mitarbeiter ⁸⁶ an einem gewinkelten Heptafulvalenmolekül ergeben ebenfalls Bindungsalternanz und damit eine nur geringe Delokalisierung der π -Elektronen.

Diese theoretischen Ergebnisse decken sich mit Dewars ⁸⁷ Aussage, daß nur dann Delokalisierungseffekte zu erwarten sind, wenn mehr als eine nicht angeregte Kekule-Struktur in konjugierten Kohlenwasserstoffen formulierbar ist.

Das Heptafulvalenmolekül (88) besitzt demnach die Geometrie eines cyclischen Polyolefins.

Über das NMR-Spektrum von 88 wurden von verschiedenen Arbeitsgruppen zum Teil widersprüchliche Aussagen gemacht ^{83b,88}.

Das 220-MHz-NMR-Spektrum (siehe Abbildung 6a) läßt folgende Aussagen zu: Es zeigt anstelle des aufgespaltenen Singulett bei $\delta = 5.93$ im 60 MHz-NMR-Spektrum (siehe Abbildung 6b) zwei Signale bei $\delta = 6.10$ (8H) und $\delta = 6.24$ (4H).

Das Auftreten der Signale im Bereich olefinischer Protonen steht im Einklang mit der oben erwähnten theoretischen Schlußfolgerung über die Abwesenheit einer π -Elektronendelokalisierung.

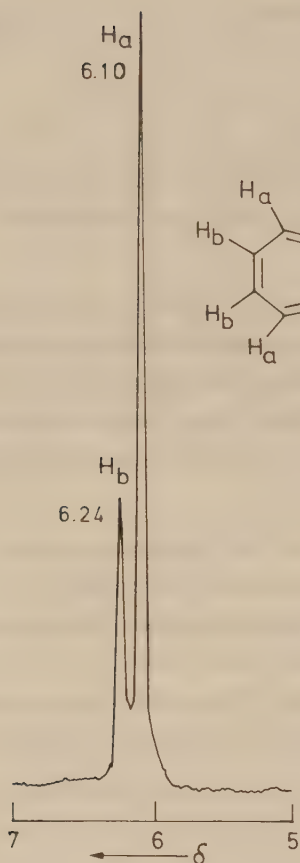


Abb. 6a 220 MHz-NMR von **88** *

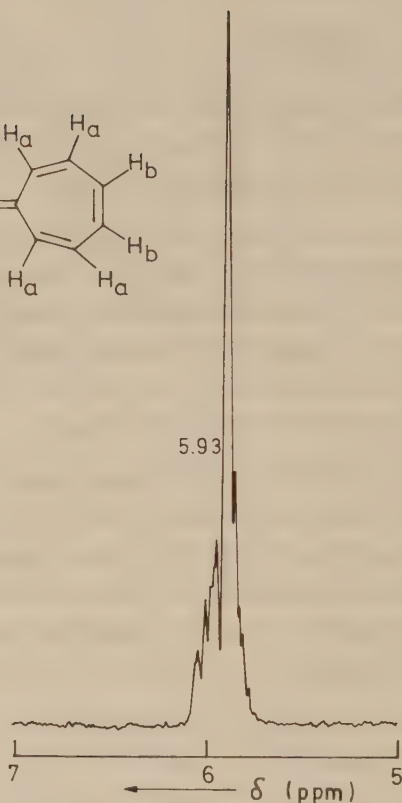
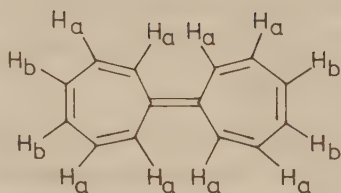


Abb. 6b 60 MHz-NMR von **88**

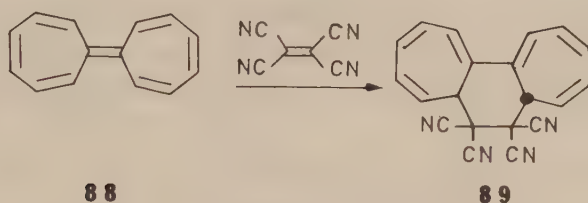
Die in der Zwischenzeit von Coppens und Thomas ⁸⁹ angefertigte Röntgenstrukturanalyse von **88** bestätigt ebenfalls die theoretischen Voraussagen ⁸⁴⁻⁸⁶ bezüglich Struktur und Bindungsverhältnisse. Das Molekül **88** besitzt im Kristallverband Sesselform (S-Form). Cheng und Nyberg ⁹⁰ schreiben diese Nichtplanarität des Moleküls der sterischen Wechselwirkung der vier "ortho"-Wasserstoffatome zu. Dieser Aussage wird von Coppens ⁹¹ widersprochen. Nach seiner Auffassung ist die geringere Ringspannung

* Ich danke Herrn Dr. Friebohn, BASF-Ludwigshafen, für die Anfertigung dieses Spektrums

des deformierten Siebenrings im Vergleich zum planaren System für diese Abweichung verantwortlich.

3.2 Reaktion des Heptafulvalens (88) mit Tetracyanäthylen (TCNE)

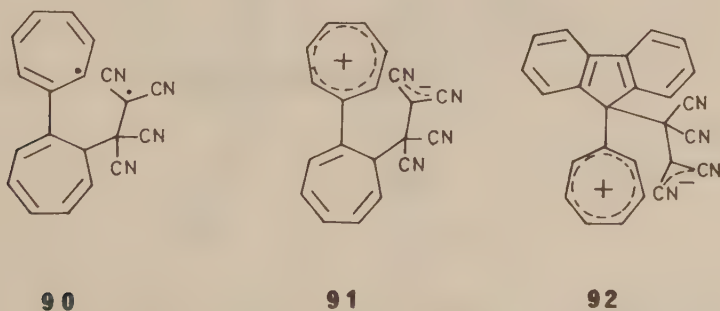
Die einzige Umsetzung des Heptafulvalens (88), die zu Beginn dieser Arbeit bekannt war, war dessen Reaktion mit TCNE unter Bildung des Cycloadduktes 89^{82b}:



Der stereospezifische Ablauf dieser Reaktion wird von Woodward und Hoffmann als konzentrierter $\pi^{14}_a + \pi^2_s$ -Prozeß formuliert⁹², wobei die verzerrte Struktur von 88 eine ideale Voraussetzung für diesen Prozeß bietet.

Dewar⁹³ scheidet einen Mehrstufenprozeß über das Diradikal 90 auf Grund der Stereospezifität der Reaktion zum trans-Addukt 89 aus.

Eine weitere attraktive Möglichkeit bei der Bildung von 89 besteht in einem Zweistufenprozeß über den Dipol 91, der das stabile Tropyliumkation und ein durch zwei Nitrilgruppen stabilisiertes Carbanion aufweist.



Ein der dipolaren Zwischenstufe 91 entsprechendes Zwitterion 92 diskutieren Prinz-bach und Mitarbeiter⁹⁴ bei der Addition von TCNE an Dibenzosäsqulvalen.

H.U. Wagner * und F. Holsboer ⁹⁵ untersuchten die Heptafulvalen-TCNE-Cycloaddition auf der Basis eines HMO-Modells und kamen zu dem Ergebnis, daß bei der Bildung des Cycloadduktes 89 der Reaktionsablauf über die Zwischenstufe 91 im Vergleich zu einer Synchronreaktion energetisch bevorzugt sein sollte.

Mit Hilfe eines Molekülmodelles des Dipols 91 läßt sich zeigen, daß die Bildung eines cis-Cycloadduktes durch sterische Hinderung der "ortho"-Wasserstoffatome erschwert wird. Darüber hinaus sieht man am Molekülmodell, daß im Falle der cis-Addition die energetisch weniger günstige Wannenformation eingenommen wird. Die Bildung des trans-Cycloadduktes 89 führt dagegen zur stabileren Sesselform. Diese Betrachtungsweise würde somit die Stereospezifität dieser Reaktion erklären, wenn sie über die dipolare Zwischenstufe abläuft.

Zunächst wurde das Cycloaddukt 89, dessen physikalische Daten mit Ausnahme des Hinweises der trans-Addition ^{92,93} nicht veröffentlicht waren, synthetisiert.

Die Reaktion von Heptafulvalen (88) mit Tetracyanäthylen in Diäthyläther oder Acetonitril bei -40°C liefert in 60-65 % Ausbeute hellgelbe Prismen, deren Struktur durch eine Röntgenstrukturanalyse ** gesichert werden konnte:

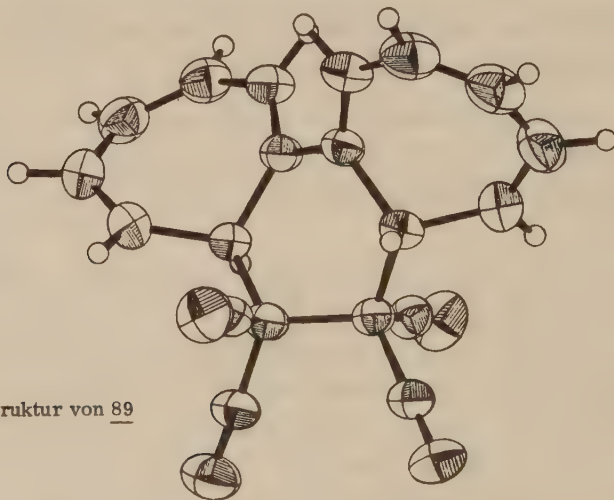


Abb.: 7

Röntgenstruktur von 89

* Ich danke Herrn Dr. H.U. Wagner für die Überlassung des Ergebnisses und für die zahlreichen Diskussionen.

** Herrn Dr. E. Oeser, TH Darmstadt, möchte ich für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse sehr herzlich danken.

In Abbildung 8 sind die Bindungslängen und Bindungswinkel von 89 wiedergegeben. Wie aus der Abbildung 7 ersichtlich, besitzt das Cycloaddukt 89 zweifelsfrei die trans-Anordnung der beiden tertiären Wasserstoffatome.

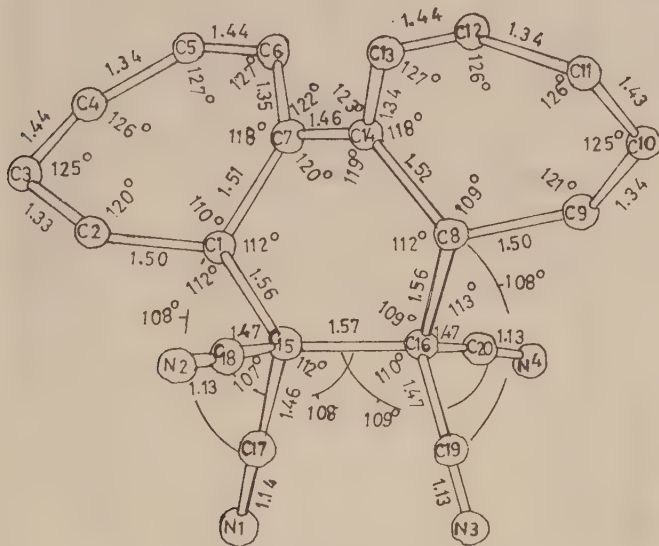
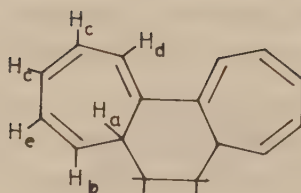


Abbildung 8 Bindungslängen und -winkel von 89

Im 60 MHz-NMR-Spektrum von 89 (siehe Abbildung 9) lassen sich die Signale der beiden tertiären Protonen H_a und der beiden benachbarten Protonen H_b anhand ihrer chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten zuordnen, während das 220 MHz-NMR-Spektrum * des Cycloadduktes 89 (siehe Abbildung 10) weitergehende Aussagen zuläßt.

* Dieses 220 MHz-NMR-Spektrum wurde ebenfalls von Dr. Friebolin, BASF Ludwigshafen, angefertigt, wofür ich mich herzlich bedanken möchte.

Tabelle 9 220 MHz-NMR-Daten von 89



89

H _x	δ (ppm)	Multi- pliz.	J (Hz)
2H _a	3.11	d	5.0
2H _b	5.77	q	ab 5.0 bc 10.0
2H _d	6.58	d	5.0
2H _e	6.81	t	eb 10.0 ec 10.0
4H _c	7.07	m	-

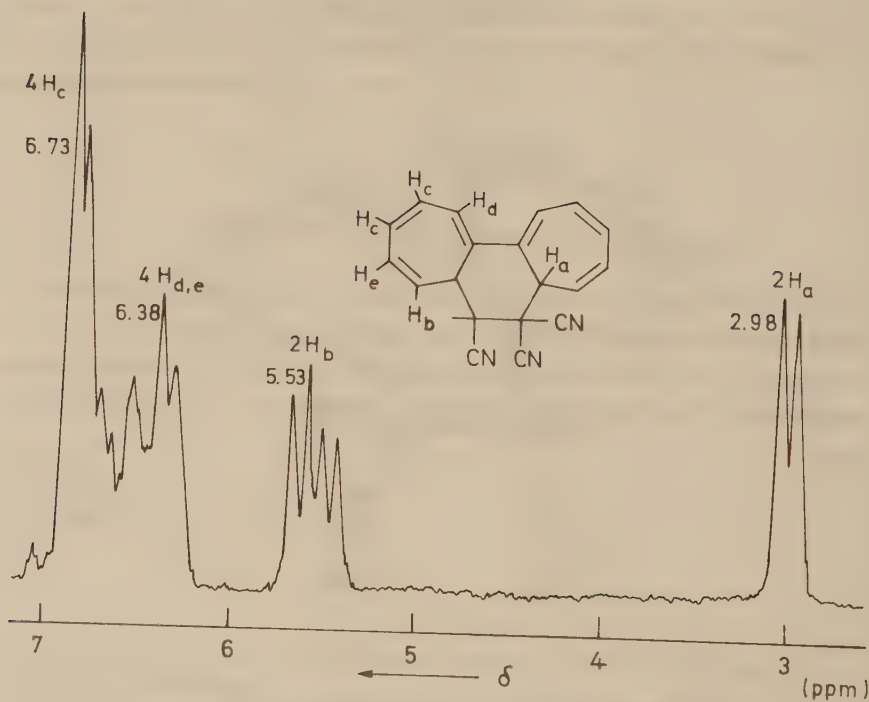


Abbildung 9 60 MHz-NMR-Spektrum von 89

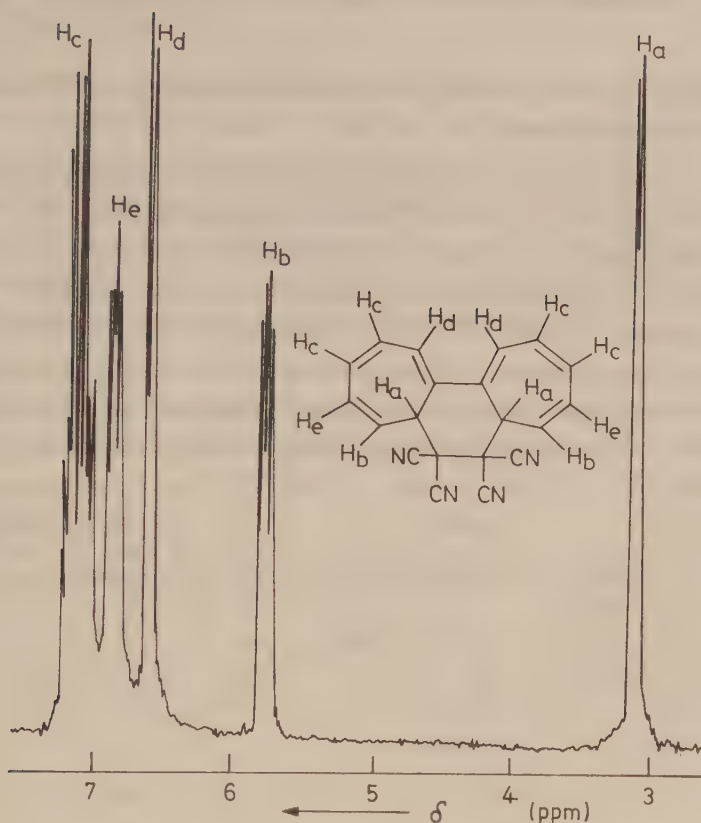


Abbildung 10 220 MHz-NMR-Spektrum von 89

3.2.1 Umsetzung von 88 mit TCNE in Gegenwart von Tetrafluorborsäure

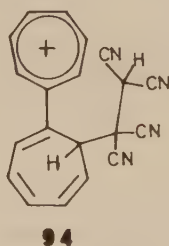
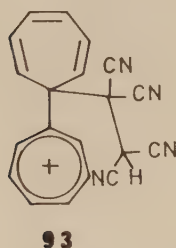
Die formal gute Ladungsstabilisierung im Dipol 91 läßt eine Lebensdauer erwarten, die ein Abfangen ermöglichen sollte. Abfangversuche mit Methyljodid, Methanol oder Wasser brachten keine positiven Ergebnisse.

Erst die Umsetzung von Heptafulvalen (88) mit TCNE in Gegenwart von Perchlorsäure-Eisessig bzw. Tetrafluorborsäure in Diäthyläther liefert neben dem Cycloaddukt 89 in geringen Ausbeuten orange bis ziegelrote Produkte, die sich als äußerst instabil erweisen. Dasselbe Produktverhältnis erhält man, wenn man erst nach der

Reaktion von Heptafulvalen mit TCNE bei tiefer Temperatur (-40°C) das Abfangreagenz zugibt.

Das ziegelrote Perchlorat detoniert bei 200°C , deshalb kann davon keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

Das Infrarotspektrum des HBF_4 -Abfangproduktes weist als charakteristische Banden die des Tropylium-Kations (1480 cm^{-1}) und des Tetrafluoroborat-Anions bei 1100 cm^{-1} auf. Das NMR-Spektrum, das wegen der Schwerlöslichkeit des Produktes (Lösungsmittel CD_3CN) nur in kleiner Konzentration aufgenommen werden konnte, zeigt bei $\delta = 9.18$ (6H) ein Singulett, das den Protonen des Tropylium-Kations zugeordnet werden kann (zum Vergleich: Tropyliumtetrafluoroborat: $\delta = 9.25$). Das bei $\delta = 5.15$ erscheinende Singulett (1H) entspricht dem Proton einer Malodinitrileinheit $\%$. Diese spektralen Daten lassen zwei Interpretationen für die Struktur des Abfangproduktes zu (93 und 94).



H_x	δ (ppm)	Multipliz.
6H	9.18	s
1H	5.15	s
6H	6.80	m

Für Struktur 93 sprechen die folgenden Tatsachen:

1. Die Umsetzung des Abfangproduktes mit Hünigbase liefert nicht das Cycloaddukt 89, sondern Zersetzungsprodukte. Das Addukt 89 selbst ist gegenüber Hünigbase stabil.
2. Im NMR-Spektrum des Abfangproduktes kann kein weiteres Signal für das im Fall von 94 auftretende tertiäre Siebenringproton beobachtet werden.

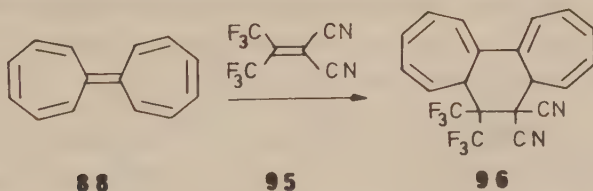
Mögliche Mechanismen dieser Reaktion werden am Ende dieses Kapitels diskutiert.

3.3 Reaktion des Heptafulvalens (88) mit 1.1-Bis-(trifluormethyl)-2.2-dicyanäthylen (95)

1.1-Bis-(trifluormethyl)-2.2-dicyanäthylen (95) stellt bei der $[4 + 2]$ -Addition an Anthracen ein schwächeres Dienophil als TCNE dar. Andererseits setzt sich TCNE mit Methylvinyläther bei Raumtemperatur in 90 Minuten zum entsprechenden Cyclobutan um, während 95 bereits bei -78°C augenblicklich den Vierring bildet ⁹⁷. Die Polarisierung der CC-Doppelbindung durch unsymmetrische Substitution begünstigt offensichtlich Reaktionen, bei denen polare Zwischenstufen auftreten. Die gute Eignung von 95 zur Bildung stabiler Dipole ist durch eine Reihe von Beispielen belegt ⁹⁸.

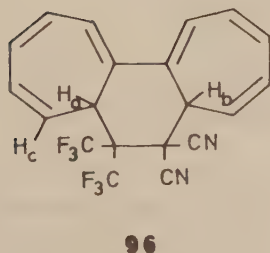
Diese Eigenschaft von 95 kann zur Prüfung des Reaktionsmechanismus der zuvor beschriebenen Umsetzung des Heptafulvalens (88) mit TCNE herangezogen werden. Treten bei diesen Reaktionen dipolare Zwischenstufen auf, so sollte bei der Umsetzung von Heptafulvalen mit 95 eine im Vergleich zur Reaktion mit TCNE erhöhte Reaktionsgeschwindigkeit resultieren.

Heptafulvalen (88) und 95 liefern in ca. 45% Ausbeute das Cycloaddukt 96:



Die Struktur von 96 läßt sich mit Hilfe des NMR-Spektrums bestimmen:

Tabelle 10 60-MHz-PMR-Daten von 96



H_x	δ (ppm)	Multipliz.	J (Hz)
H_a	2.74	aufgesp. d	5.0
H_b	2.95	aufgesp. d	4.5
2H_c	5.60	m	-
4H	6.35	m	-
4H	6.75	m	-

Aus Gründen der Analogie zum TCNE-Cycloaddukt 89 sollte das Signal bei $\delta = 2.95$ vom Proton H_b herrühren. Folglich wird das den Trifluormethylgruppen benachbarte Proton H_a dem Signal bei $\delta = 2.74$ ppm entsprechen.

Während Heptafulvalen (88) mit TCNE jedoch bei -40°C augenblicklich reagiert (erkennbar am Verschwinden der rotbraunen Farbe der ätherischen Lösung von 88 beim Zutropfen zur Lösung von TCNE), verblaßt diese charakteristische Farbe von 88 bei Zugabe zu einer Lösung von 95 bei Raumtemperatur unter sonst gleichen Bedingungen erst nach einigen Sekunden. Beim Wechsel vom unpolaren (Diäthyläther) zum polaren Lösungsmittel (Acetonitril) ist keine Änderung in der Reaktionsgeschwindigkeit festzustellen.

Diese Befunde legen den Schluß nahe, daß Heptafulvalen (88) mit TCNE und 1.1-Bis-(trifluormethyl)-2.2-dicyanäthylen (95) nicht über dipolare Zwischenstufen zu den jeweils entsprechenden Cycloaddukten 89 bzw. 96 reagiert.

3.4 Reaktion von Heptafulvalen mit 4-Phenyl-1.2.4-triazolin-3.5-dion (97)

Das Triazolin 97 dient bei typischen Diels-Alder-Reaktionen als starkes Dienophil⁹⁹. Andererseits tritt 97 auch bei typischen Zweistufenreaktionen (z.B. Enamine, Enoläther, Cyclooctatetraen¹⁰⁰) als starkes Elektrophil auf.

Die Umsetzung von Heptafulvalen (88) mit 97 bei -78°C liefert quantitativ ein farbloses, schwerlösliches 1:1-Addukt. Auf Grund des in Dimethylsulfoxid aufgenommenen NMR-Spektrum kommt man zu dem Strukturvorschlag 98:

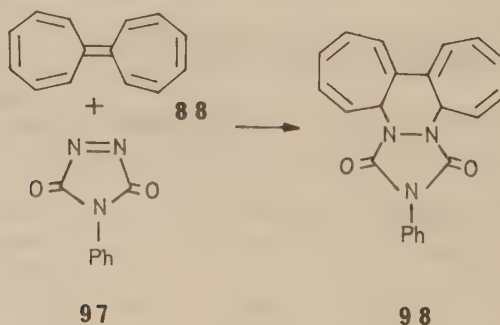
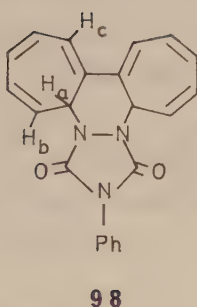


Tabelle 11 60-MHz-NMR-Daten von 98

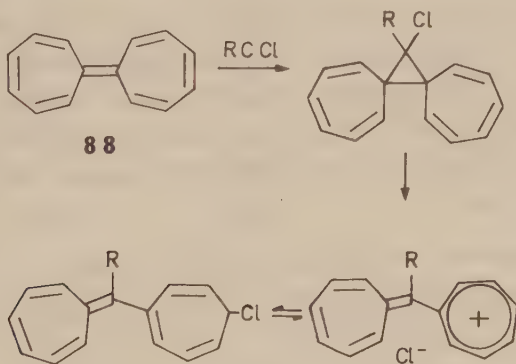


H_x	δ (ppm)	Multipliz.	J (Hz)
$2H_a$	3.64	aufgesp. d	5.0
$2H_b$	5.74	verbr. q	ab 5.0 bc 10.5
$2H_c$	6.37	m	-
6H	6.82	m	-
$6H_{Ph}$	7.56	s	-

3.5 Reaktion von Heptafulvalen (88) mit Chlorcarbenen

Im Verlauf dieser Arbeit wurde die Umsetzung von Heptafulvalen mit Chlorcarbenen beschrieben ¹⁰¹, die nach dem folgenden Schema 3 ablaufen soll. Die Carbenaddition, die sicher als Synchronprozeß zu formulieren sein dürfte, stellt den Angriff an die elektronenreichere exocyclische Doppelbindung des Systems dar:

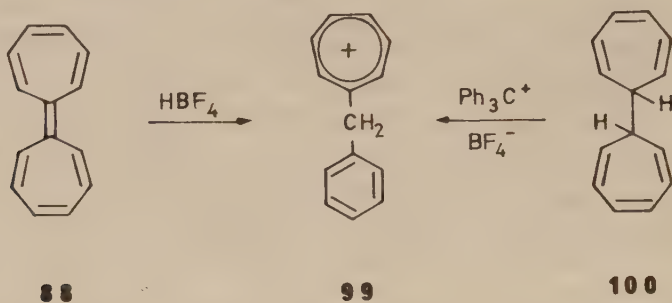
Schema 3:



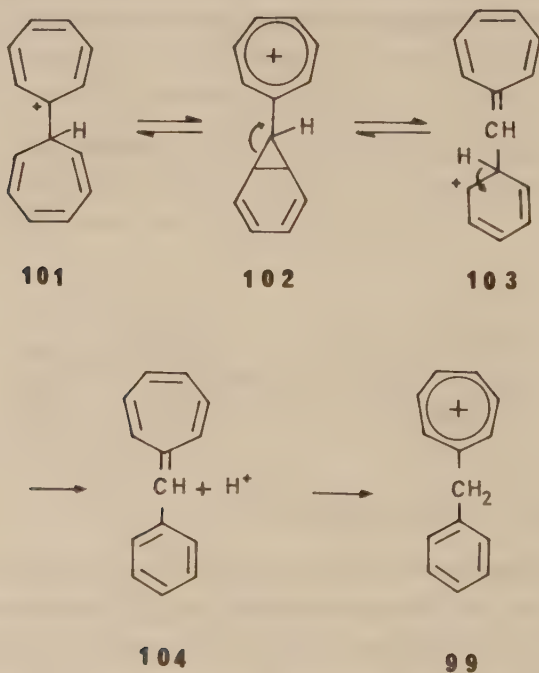
3.6 Die Protonierung des Heptafulvalens (88)

Heptafulvalen ist gegenüber Säuren äußerst empfindlich. Bereits Spuren bewirken eine Polymerisation. Läßt man jedoch eine ätherische Lösung von Tetrafluorborsäure bei tiefer Temperatur (-78°C) auf Heptafulvalen (88) einwirken, so läßt sich NMR-spektroskopisch als Zwischenprodukt das Benzyl-tropylium-Kation (99) nachweisen,

das von Ledwith und Mitarbeitern ¹⁰² bei der Umsetzung von Dityrpyl (100) mit Trityl-tetrafluorborat als instabile Verbindung erhalten wurde:



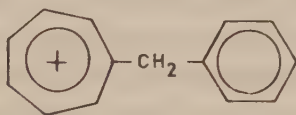
Beide Reaktionen verlaufen vermutlich über das Cycloheptatrien-tropylium-Kation (101), das mit dem Cyclopropyl-carbinyl-Kation (102) in valenztautomerem Gleichgewicht steht. 102 lagert sich dann über das isomere Allyl-carbinyl-Kation (103) in das Benzyl-tropylium-Kation (99) nach folgendem Schema um:



Durch Verknüpfung des Cycloheptatrienrestes mit π -Elektronenakzeptoren in 7-Position wird die Norcaradienform 102 stabilisiert ^{69,75,103}. Elektronenakzeptor im Falle von 101 ist das Tropylium-Kation. Mit der Valenzisomerisierung 101 - 102 läßt sich über die Zwischenstufen 103 und 104 die Bildung der ringverengten aromatischen Verbindung 99 erklären.

Die Struktur des Benzyl-tropylium-Kations (99) wird durch den Vergleich des NMR-Spektrums mit den Literaturdaten ¹⁰² bestimmt:

60 MHz-NMR-Daten von 99, Lösungsmittel: CD_3CN , alle Signale sind Singulets.

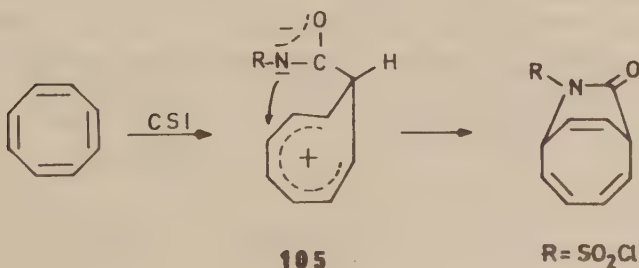


$$\begin{aligned} \delta &= 9.05 \quad 4.70 \quad 6.39 \\ [\delta &= 9.3 \quad 4.69 \quad 6.3 \quad ^{102}] \end{aligned}$$

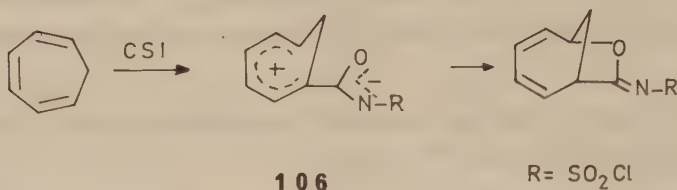
3.7 Reaktion von Heptafulvalen (88) mit Chlorsulfonylisocyanat (CSI)

Chlorsulfonylisocyanat ist ein häufig verwendeter Cycloadditionspartner für ungesättigte Systeme ^{104,105}. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind nicht nur von den Substituenten an den ungesättigten Zentren abhängig, sondern auch von der Polarität der verwendeten Lösungsmittel. Beim Übergang vom unpolaren n-Hexan zum polaren Nitromethan wird die Geschwindigkeit mancher Reaktionen um mehr als vier Zehnerpotenzen erhöht.

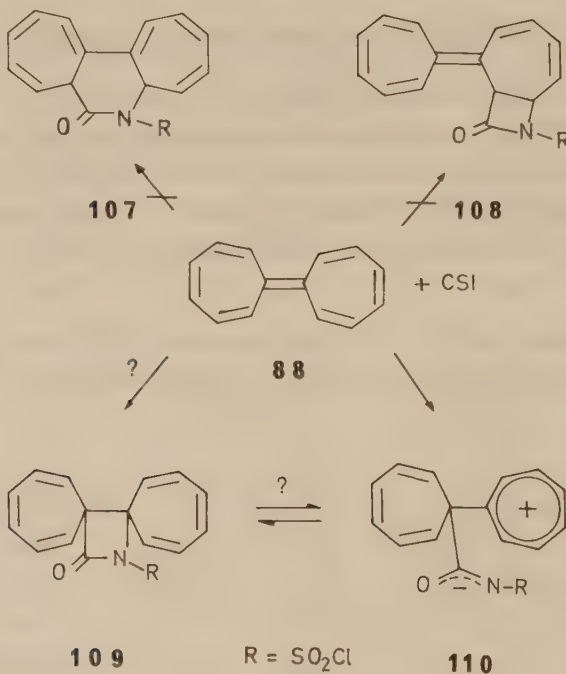
Paquette ¹⁰⁶ formuliert die Reaktion von Cyclooctatetraen mit CSI als eine zweistufige Cycloaddition mit dem Homotropylium-Kation (105) als Zwischenstufe:



Moriconi und Mitarbeiter ¹⁰⁷ interpretieren die Umsetzung von Cycloheptatrien mit CSI als 1-6-Addition, wobei bei der Bildung des Produktes der Dipol 106 auftritt:



Beim Zutropfen einer ätherischen Lösung von Heptafulvalen (88) zu einer Lösung von CSI in Äther bei -78°C tritt augenblicklich Entfärbung der Heptafulvalenlösung ein. Beim Einengen der Reaktionslösung fallen farblose, glänzende Plättchen in 80% Ausbeute aus, die unter Luftausschluß bei tiefer Temperatur einige Zeit haltbar sind. Hydrolyseversuche mit Thiophenol/Pyridin ¹⁰⁸ bzw. Natriumsulfit/Kalilauge ¹⁰⁹ bringen keine positiven Ergebnisse.



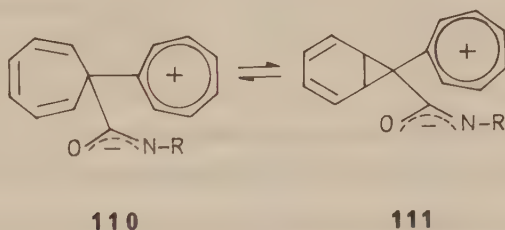
Elementaranalyse und Massenspektrum zeigen die Bildung eines 1:1-Adduktes aus Heptafulvalen und CSI an. Zur weiteren Strukturaufklärung wird das NMR-Spektrum herangezogen (siehe Abbildung 11).

Die Integration der Resonanzsignale ergibt neun olefinische und drei aliphatische Protonen. Damit ist angedeutet, daß einer der Siebenringe des Heptafulvalens eine Valenztautomerisierung zum Norcaradien erfahren hat.

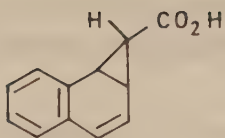
Damit lassen sich die Strukturen 107, 108 und 109 für das Produkt ausschließen, da sie nur zwei (wie im Falle von 107 und 108) oder kein aliphatisches Proton (wie im Fall von 109) besitzen.

Es ist folglich ein Reaktionsablauf zu diskutieren, bei dem der Primärangriff des CSI an den Kohlenstoffatomen 13 oder 14 (zur Numerierung der C-Atome siehe unten) stattfindet, wobei der Dipol 110 gebildet wird. Das Zwitterion 110 kann natürlich auch über das N-Chlorsulfonyl- β -lactam 109 entstanden sein. 109 kann allerdings bei Tieftemperatur-NMR-Untersuchung (-40°C) nicht nachgewiesen werden.

Der Dipol 110 steht nun in einem valenztautomeren Gleichgewicht mit dem Norcaradienzwitterion 111:



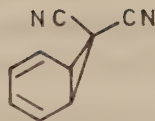
Stabile Norcaradienderivate wurden bisher durch Doppelbindungsfixierung mittels Benzoannelierung (wie in 112) ^{110,111}, durch Verknüpfung der Kohlenstoffatome 1 und 6 des Norcaradiens durch kleine Ringe ("Klammereffekt", z.B. 113) ^{112,113} bzw. durch Einführung von π -Elektronenakzeptoren in die Position 7 des Systems (wie in 114) ³¹ erhalten:



112



113



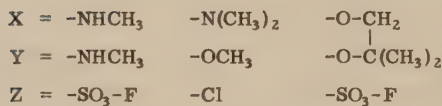
114

Betz und Daub ^{75,114} untersuchten die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage $115 \rightleftharpoons 116$ von der Elektronenakzeptorstärke der Substituenten in 7-Position, als welche donor-substituierte Carbo-Kationen dienen:



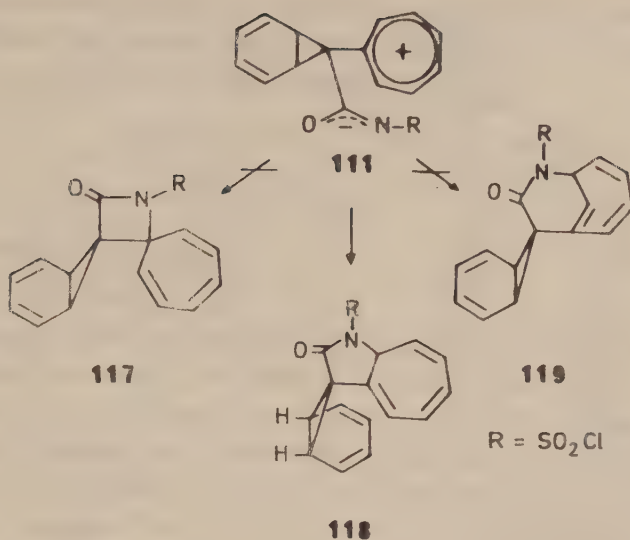
115

116



Die Autoren stellen bei ihren Untersuchungen fest, daß die Gleichgewichtslage $115 \rightleftharpoons 116$ eine Funktion der Stabilisierung der positiven Ladung ist.

Das im Fall der CSI-Addition an Heptafulvalen diskutierte Gleichgewicht $110 \rightleftharpoons 111$ ist mit dem Gleichgewicht $101 \rightleftharpoons 102$ vergleichbar, das bei der Protonierung von Heptafulvalen auftritt. Anstelle der Ringverengung unter Aromatisierung tritt hier jedoch der Ringschluß zu einem Tetracyclus ein:



Das Norcaradienderivat 117 kann auf Grund der spektralen Daten ausgeschlossen werden. Im NMR-Spektrum von 117 sollten die Signale von nur zwei gesättigten Vinylcyclopropanprotonen erscheinen. Im Infrarot-Spektrum würde man eine Carbonylbande bei ca. 1800 cm⁻¹ erwarten, wie sie in N-Chlorsulfonyl- β -lactamen ¹¹⁵ auftritt.

Die CO-Bande bei 1740 cm⁻¹ weist auf eine Struktur mit einem weniger gespannten Lactamring hin. Von den verbleibenden Strukturen 118 und 119 ist letztere aufgrund von Molekülmodellbetrachtungen sehr unwahrscheinlich (vergleiche Bredtsche Regel).

Damit verbleibt 118 als einzig diskutabile Struktur. Das NMR-Spektrum ist in Abbildung 11 dargestellt.

Die den beiden Protonen H_a und H_b zuzuordnenden Signale erscheinen in Analogie zu einem ähnlichen System ¹¹⁶ als aufgespaltenes Triplet (H_b oder H_a) bei δ = 3.86, während das zweite (H_a oder H_b) unter dem Signal des tertiären Siebenringprotons H_c liegt. Die Signale der Vinylcyclopropanprotonen anderer Norcaradienderivate treten im Bereich von δ = 3.47-3.88 auf ¹¹⁷. Das Proton H_c erscheint, wie erwähnt, zusammen mit H_a oder H_b bei δ = 3.60. Diese chemische Verschiebung entspricht dem Bereich, der für Protonen, die der N-Chlorsulfonylgruppierung benachbart sind, gefunden wird ¹¹⁵. Die übrigen olefinischen Protonen erscheinen im erwarteten Bereich. Die Zuordnung erfolgt gemäß Literaturbeispielen ¹¹⁶.

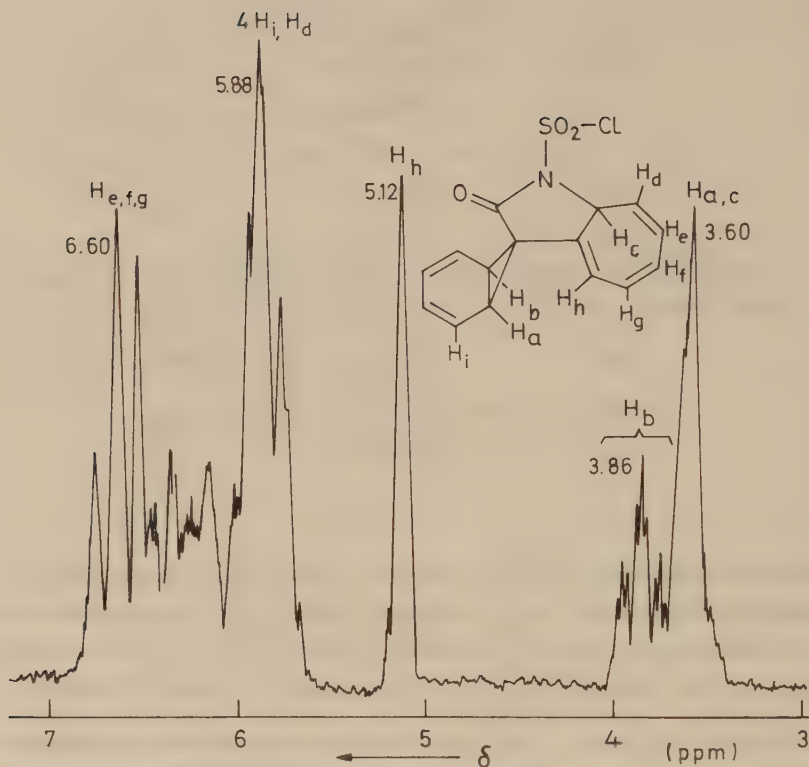
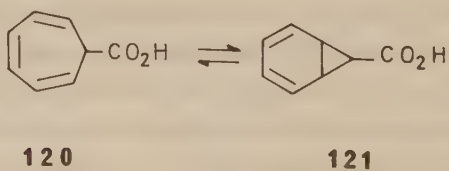
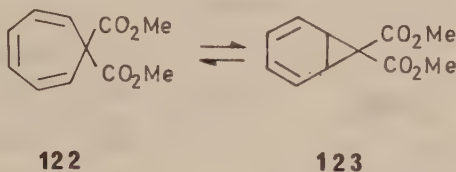


Abbildung 11 60 MHz-PMR-Spektrum von 118

Wie in einer kürzlich erschienenen Arbeit berichtet, liegt die Cycloheptatrien-7-carbonsäure (120) bei Raumtemperatur ausschließlich in ihrer Siebenringform vor. Erst bei -150°C lassen sich ca. 3 % des valenzisomeren Norcaradiens 121 nachweisen ¹¹⁸:



Auch das 7.7-Dimethoxycarbonyl-cycloheptatrien (122) existiert im wesentlichen in der Tropolidenform. Bei einer Temperatur von -139°C kann auch das isomere 7.7-Dimethoxycarbonyl-norcaradien (123) beobachtet werden:



Die Tatsache, daß die Akzeptorwirkung einer Carboxyl- bzw. zweier Estergruppen nicht ausreicht, um die Norcaradienform zu stabilisieren, zeigt, daß auch im Falle des Heptafulvalen-CSI-Adduktes (118) die Wirkung der Lactam-Carbonylgruppe als π -Akzeptor im Dipol 110 nicht genügen dürfte, um die beobachtete Valenzisomerisierung zu verursachen, zumal die Lactamgruppe negativ geladen ist. Eine Synchronreaktion der Edukte zum Produkt 118 ist somit auszuschließen, da, wie der Protonierungsversuch zeigt, das Tropylium-Kation als π -Akzeptor wirksam sein muß, um die Isomerisierung eines Siebenringes in die Norcaradienform zu bewirken.

3.8 Diskussion mechanistischer Möglichkeiten

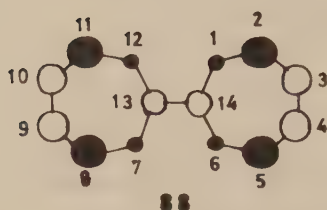
Nachdem die Struktur des TCNE-Adduktes durch eine Röntgenstrukturanalyse als das von Woodward und Hoffmann in ihrem Artikel über die Erhaltung der Orbitalsymmetrie ⁹¹ erwähnte trans-Addukt 89 gesichert ist, und über die Struktur des CSI-Adduktes kein Zweifel besteht, läßt sich für die Bildung der beiden unterschiedlichen Reaktionsprodukte 89 und 118 folgende Interpretation geben:

Man kann im Sinne von Pearson ¹¹⁹ TCNE als weiche Säure, CSI und HX ($\text{X} = \text{BF}_4$, CF_3CO_2^-) als harte Säuren betrachten. Nach der Theorie von Klopman ¹²⁰ sollte demnach die Umsetzung von Heptafulvalen mit TCNE orbitalkontrolliert, die Reaktion mit CSI bzw. HX dagegen ladungskontrolliert ablaufen.

Betrachtet man unter dem Aspekt der Orbitalkontrolle zunächst die Orbitalsymmetrie, dann ist die Reaktion von Heptafulvalen mit TCNE im Sinne von Woodward und Hoffmann als konzertierter $[\pi 14_a + \pi 2_s]$ -Prozeß zu deuten. Bezieht man aber die Elektronendichte der Grenzorbitale (c^2_{HOMO}) in die Betrachtung mit ein, so kommt man mit Hilfe der aus der Literatur erhältlichen Daten über Ladungsdichten ⁸⁴⁻⁸⁶ oder den

aus Literaturangaben ¹²¹ zu berechnenden Koeffizientenquadrate der HOMO s zu folgendem Bild:

Tabelle 12



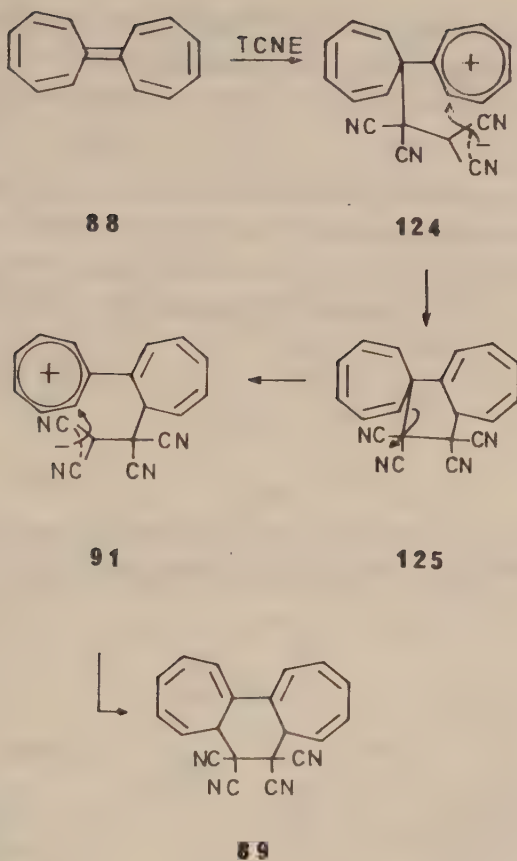
Atom	Ladungsdichte		
	HMO	SCF	c ² _{HOMO}
1	0.919	0.984	0.039
2	1.045	1.006	0.090
3	0.982	0.996	0.064
14	1.109	1.029	0.113

Demgemäß sollte ein elektrophiler Angriff vorzugsweise an den Kohlenstoffatomen 13 bzw. 14 stattfinden. Im Falle einer $2_s + 2_s$ -Cycloaddition müßte es sich allerdings aus Orbitalsymmetriegründen um einen Zweistufenprozeß handeln.

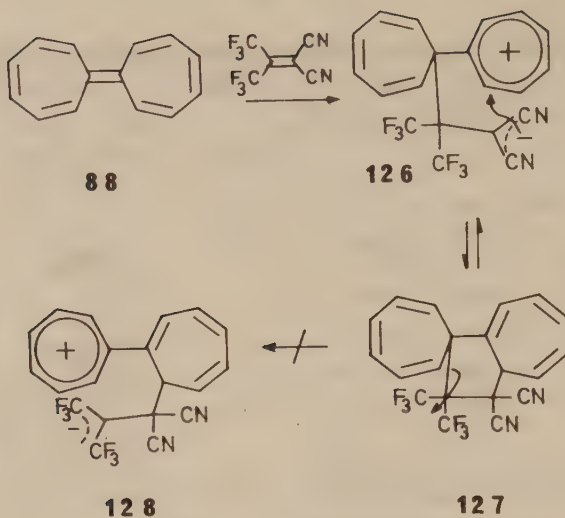
Die Umsetzungen des Heptafulvalens mit CSI und HX passen gut in das Konzept der ladungskontrollierten Reaktion. Versucht man die Reaktion von TCNE mit Heptafulvalen nach Klopman zu erklären, so muß auch in diesem Fall ein Primärangriff an C-13 bzw. C-14 formuliert werden. Die Bildung des Abfangproduktes 93 zeigt, daß diese Zentren tatsächlich reagieren können. Die Bildung des Cycloadduktes 89 müßte dann über mehrere Stufen ablaufen (s. S. 65).

Der erste Reaktionsschritt entspricht dabei dem der CSI-Addition an Heptafulvalen. Während jedoch der CSI-Dipol 110 so stabil ist, daß er zum Zwitterion 111 umlagern kann, erfolgt bei 124 wegen der schwächeren Stabilisierung der negativen Ladung ein Ringschluß zu 125, die Valenzisomerisierung zum Norcaradien tritt nicht in Erscheinung. Das Addukt 125 öffnet zum Dipol 91, der schließlich das Cycloadditionsprodukt 89 bildet.

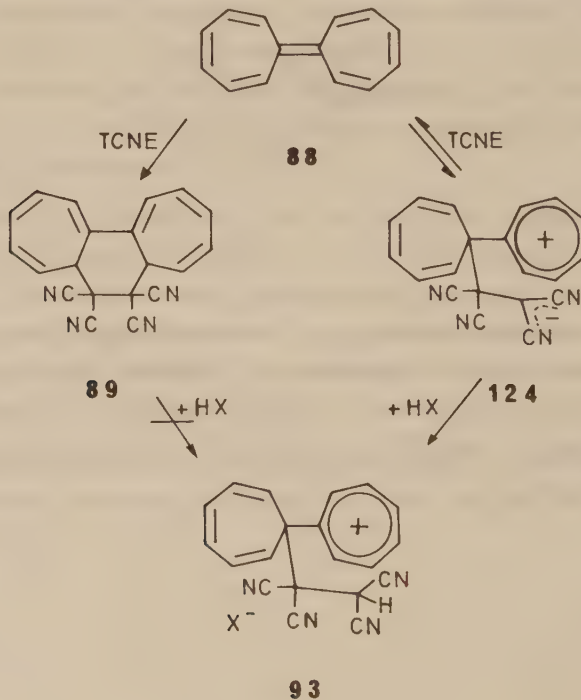
Dieser Mechanismus gibt jedoch keine Erklärung für den Befund, daß die Konzentration der als Abfangreagenz zugesetzten Tetrafluoroborsäure ohne Einfluß auf die Ausbeute am Abfangprodukt ist.



Gegen diesen Mechanismus spricht ferner die Umsetzung des Heptafulvalens mit 1.1-Bis-(trifluormethyl)-2.2-dicyanäthylen (**95**). Wollte man sie gemäß dem dipolaren Mechanismus der TCNE-Addition formulieren, dann müßte man die Ringöffnung von **127** zu **128** annehmen. Dieser Schritt ist aber sehr viel weniger wahrscheinlich als die Öffnung von **125** zu **91**.

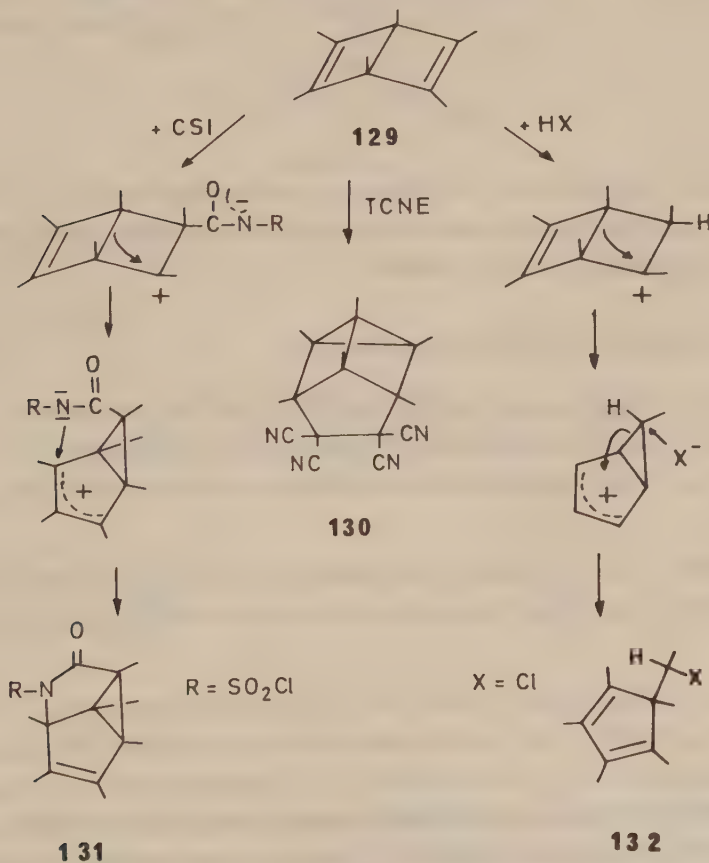


Damit kommt man zu dem Schluß, daß die Cycloaddukte **89** und **96** direkt gebildet werden. Die Reaktion von Heptafulvalen (**88**) mit TCNE läßt sich dann folgendermaßen formulieren:



Eine NMR-spektroskopische Verfolgung der Umsetzung von Heptafulvalen mit TCNE in Gegenwart von Tetrafluoroborsäure scheitert daran, daß die Reaktion nicht quantitativ abläuft (45% Cycloaddukt 89, 6-8% Salz 93, bei dem Rest handelt es sich um Zerfallsprodukte).

Im Zusammenhang mit dem unterschiedlichen Ablauf der Reaktion von Heptafulvalen mit TCNE einerseits, CSI und HX auf der anderen Seite sind die unterschiedlichen Additionsprodukte des Hexamethyldewarbenzols (129) mit TCNE ¹²² (Bildung von 130) und CSI bzw. HX ¹²³ (Bildung von 131 bzw. 132) zu erwähnen:



4. Reaktionen von 1.1'-Dihydro-4.4'-bipyridylen mit Elektrophilen

4.1 Allgemeines

Heptafulvalen (88) und die schon lange bekannten 1.1'-Dihydro-4.4'-bipyridyle (133)¹²⁴ sind isoelektronisch. Die Bipyridyle 133 sind durch ihr hohes Reduktionsvermögen charakterisiert. Reaktionen mit elektronenarmen Olefinen wie TCNE oder 1.1-Bis-(trifluormethyl)-2.2-dicyanäthylen (95) wurden bisher nicht beschrieben.



a) $R = \text{CH}_2 \text{ Ph}$

b) $R = \text{Ph}$

133

Entspricht 133 bezüglich seiner Elektronenzahl dem Heptafulvalen (88), so ist jedoch bei der Umsetzung mit elektronenarmen Olefinen eine Cycloaddition im Sinn der TCNE-Reaktion mit Heptafulvalen auszuschließen.

4.2 Umsetzung von 133a mit Tetracyanäthylen

Die Reaktion einer Suspension von 133a in THF mit TCNE bei -60°C liefert ein schwarzes Produkt, das sich unterhalb 0°C unter Blausäureabspaltung zersetzt. Wegen der extremen Schwerlöslichkeit des Produktes kann kein NMR-Spektrum aufgenommen werden.

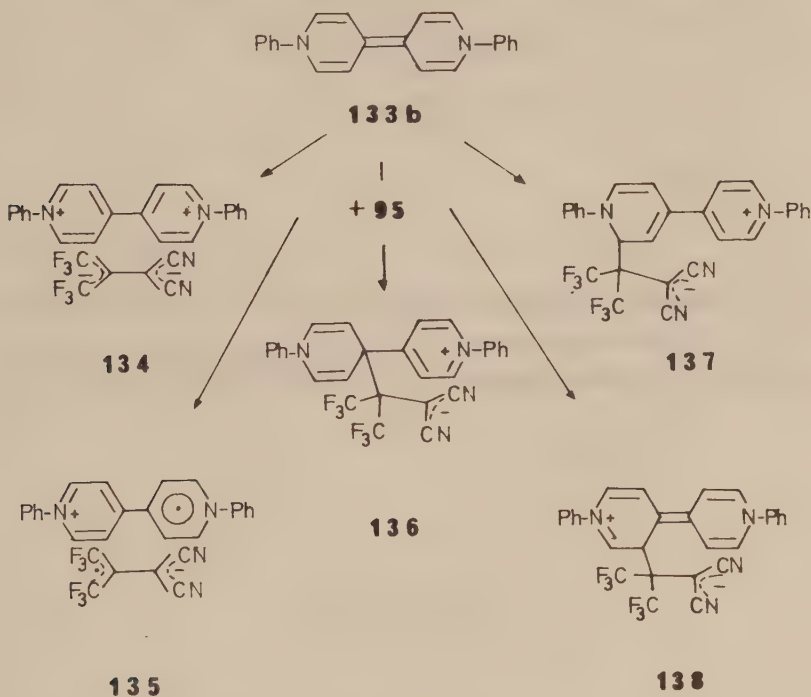
Das IR-Spektrum des Zersetzungsproduktes zeigt bei 2160 cm^{-1} eine breite Nitrilbande. Alle Versuche, ein stabiles Tricyanvinylierungsprodukt zu isolieren, schlugen jedoch fehl.

Die Blausäureabspaltung aus einem Addukt ist zu vermeiden, wenn an Stelle von TCNE das 1.1-Bis-(trifluormethyl)-2.2-dicyanäthylen (95) verwendet wird. Bei der Umsetzung einer Suspension von 133a in THF mit 95 bei -78°C wird quantitativ ein violettes, sauerstoffempfindliches und thermisch instabiles Produkt erhalten. Das IR-Spektrum des Adduktes zeigt bei 2162 cm^{-1} und 2104 cm^{-1} intensive Banden, wie sie bei stabilen Dipolen gefunden werden⁹⁶. Die Aufnahme eines NMR-Spektrums scheiterte wiederum an der Schwerlöslichkeit und Instabilität des Produktes.

4.3 Umsetzung von 133b mit 95

Als weniger oxidationsempfindlich als 133a ist das N,N'-Diphenyl-4,4'-bipyridyl (133b) beschrieben, das durch die Reaktion von N-Phenyl-pyridiniumchlorid mit Kaliumcyanid in wäßriger Acetonlösung erhalten werden kann ¹²⁵.

Die Umsetzung von 133b (Suspension in THF) liefert mit 95 bei -70°C in 80 % Ausbeute einen olivgrünen, sauerstoffempfindlichen Feststoff, dessen Stickstoff-Elementaranalyse die Bildung eines 1:1-Adduktes anzeigt. Farbe und IR-Spektrum (KBr, $\nu_{\text{CN}} = 2169, 2102 \text{ cm}^{-1}$) sprechen für eine dipolare Struktur des Adduktes ⁹⁶. Für diese lassen sich mehrere Möglichkeiten diskutieren:



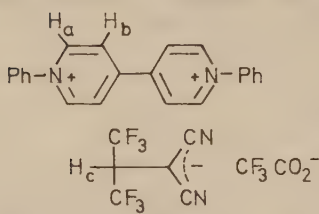
Gegen die Strukturen 134, 135 und 136 spricht die Tatsache, daß das TCNE-Addukt (siehe unten) Blausäure abspaltet, also eine Folgereaktion eingeht, die bei TCNE-Addukten gefunden wird, bei denen der Tetracyanoäthylenrest an ein Kohlenstoffatom

gebunden ist, das zumindest ein Wasserstoffatom besitzt ⁹. Damit verbleiben als mögliche Strukturen die der Dipole 137 und 138.

4.4 Abfangversuche an dem Dipol 137 bzw. 138

Ein von dem 1:1-Addukt in Trifluoressigsäure aufgenommenes NMR-Spektrum zeigt die folgenden Daten:

Tabelle 13 60 MHz-PMR-Spektrum von 137/138 in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ (139)

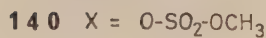
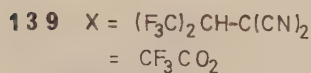
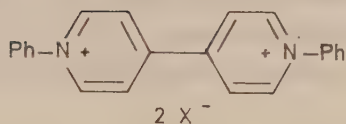
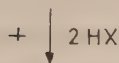


139

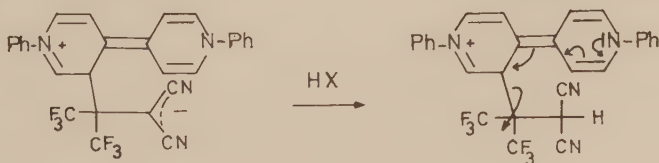
H_x	δ (ppm)	Multi- pliz.	J (Hz)
$4H_a$	9.29	d	7.0
$4H_b$	8.76	d	7.0
$10H_{Ph}$	7.81	s	-
H_c	4.02	m	-

Die Signale lassen sich dem Bipyridyl-dikation 139 zuschreiben. Die Umsetzung des Adduktes 137/138 mit Dimethylsulfat liefert ebenfalls ein Salz 140. Nach der Reaktion des Adduktes mit ätherischer Tetrafluorborsäure kann das Salz 141 isoliert werden:

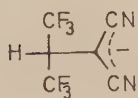
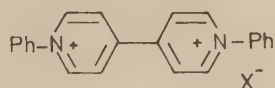
137/138



Die Bildung der Salze 139, 140 und 141 könnte man auf folgende Weise interpretieren
 (im Falle des Dipols 137 läßt sich die gleiche Reaktionsfolge formulieren):



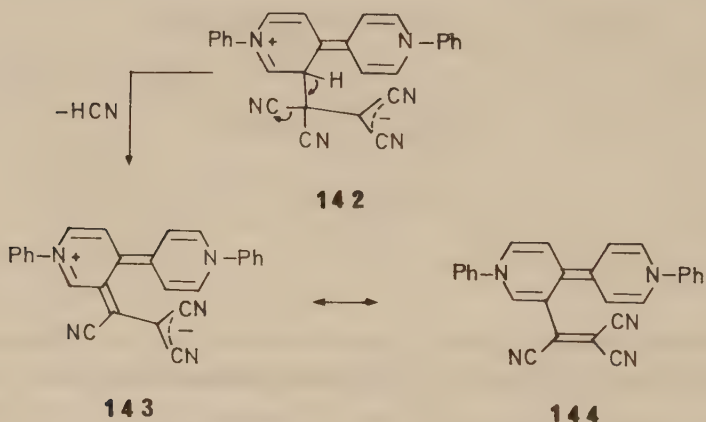
138



139

4.5 Reaktion von 133b mit Tetracyanäthylen

Die Umsetzung einer Suspension von 133b in THF mit TCNE bei -70°C ergibt ein schwarz grünes Produkt, das bei Raumtemperatur Blausäure abspaltet (siehe oben). Das IR-Spektrum weist starke aufgespaltene Banden bei 2215 und 2175 cm^{-1} auf, wie sie für Tricyanvinylierungsprodukte charakteristisch sind ⁹. Möglicherweise handelt es sich bei der Blausäure-Abspaltung um folgenden Reaktionsverlauf:



C. Experimenteller Teil

Verwendete Geräte:

Kernresonanzspektrometer A-60 und HA 60 IL (Hersteller: Varian).

Für alle Spektren wurde Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard verwendet.

Die chemischen Verschiebungen werden in δ -Einheiten (ppm) angegeben.

IR-Spektralphotometer Modell 125 (Hersteller: Perkin-Elmer).

Selbstregistrierendes UV-Spektrometer RPQ 20 C (Hersteller: C. Zeiss).

Massenspektrometer MS 902 (Hersteller: AEI).

Für die Säulenchromatographie wurde "Kieselgel 0.05-0.2 mm für die Säulenchromatographie" der Firma E. Merck verwendet.

Die Reinigung der verwendeten Lösungsmittel erfolgte nach den Vorschriften von Bunge ¹²⁶ und Weissberger ¹²⁷.

Die Schmelzpunkte wurden in der Kapillare bestimmt und sind nicht korrigiert.

1 2-(2-(3,4,)-Chlor-2.4.6-cycloheptatrien-1-yl)-2-trimethylsilyl-1.3-dithian
(10, X = Cl, Y = SiMe₃)

Das aus 2.1 g (1.9 ml, 20 mmol) Tropon und 15 ml Thionylchlorid hergestellte, frisch sublimierte (90°C, 10⁻³ Torr) Dichlortropiliden wurde in 20 ml Tetrahydrofuran aufgenommen und zu einer Lösung von 2-Lithium-2-trimethylsilyl-1.3-dithian (aus 3.9 g, 20 mmol 2-Trimethylsilyl-1.3-dithian und 9.6 ml einer 2.1-n n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan) bei -70°C getropft. An der Eintropfstelle trat Grünfärbung der Lösung auf, die nach vollständiger Zugabe des Dichlorids in einen Orangeton umschlug.

Das Reaktionsgemisch wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, danach wurden mehrere Spatelspitzen festes Ammoniumchlorid zugegeben. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer abgezogen, der ölige Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen, die organische Phase mit Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet.

Die eingeeengte Lösung wurde an Kieselgel-Benzol säulenchromatographiert. Dabei wurde eine gelb- orange-farbene Fraktion erhalten, die 5.79 g (78%) des Isomeren-gemisches 10 ergab.

C₁₄H₂₁ClS₂Si (316.99)

Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 316.

PMR(CDC₁₃): δ = 0.22, 0.27, 0.40 (3s, 3- SiMe₃); 1.88 (m, 2H); 2.52 (m, 4H);
5.45 (m, 2H); 6.55 (m, 3H).

2. 2-(2-(3.4.)-Chlor-2.4.6-cycloheptatrien-1-yl)-1.3-dithian
(10, X = Cl, Y = H)

Zu einer Lösung von 2.4 g (20 mmol) 1.3-Dithian in 20 ml THF wurden 9.6 ml einer 2.1-n n-Butyllithium-Lösung bei -30°C getropft. Nach 20minütigem Rühren bei -20°C wurde das Gemisch auf -78°C abgekühlt, und dazu das frisch sublimierte Dichlortropiliden (aus 2.1 g, 20 mmol Tropon und 15 ml Thionylchlorid), gelöst in 20 ml THF, gegeben. Die Reaktionslösung färbte sich beim Zutropfen violett, nach beendeter Umsetzung nahm die Mischung eine gelbe Farbe an. Das Gemisch wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach der Zugabe von festem Ammoniumchlorid wurde das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in Methylenchlorid aufgenommen und die Lösung

mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet, eingengt und der erhaltene ölige Rückstand an Kieselgel-Chloroform säulenchromatographiert. Ausbeute 4.71 g (96 %), orange-rotes Öl.

$C_{11}H_{13}ClS_2$ (244.8)

Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 244.

PMR($CDCl_3$): δ = 2.03 (m, 2H); 2.83 (t, 4H); 3.65 (d, 1H); 4.28, 4.40 (2d, J = 3.5 Hz); 5.61 (m, 2H); 6.20, 6.53 (m, 3H).

3. 2-(2,4,6-Cycloheptatrien-1-yl)-1,3-dithian (12)

a) Zu einer Lösung von 2.4 g (20 mmol) 1,3-Dithian in 30 ml THF wurden bei $-30^\circ C$ 9.6 ml einer 2.1-n n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan unter Rühren getropft. Nach 20 Minuten wurde das Reaktionsgemisch auf $-60^\circ C$ abgekühlt und unter kräftigem Stickstoffstrom 3.6 g (20 mmol) feingepulvertes, über Phosphorpentoxid getrocknetes Tropylium-tetrafluoroborat portionsweise zugegeben. (Vorsicht: das feinverteilte, trockene Tropyliumsalz greift die Atemwege an). Die zunächst dunkelblaue Reaktionslösung färbte sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur allmählich gelb-orange. Nach 12stündigem Rühren wurde das Reaktionsgemisch mit festem Ammoniumchlorid versetzt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eingengt und der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen. Die säulenchromatographische Aufarbeitung (Kieselgel-Benzol) ergab 12 in 4.05 g (95 %) Ausbeute. Hellgelbe Prismen vom Schmp. $51-52^\circ C$.

$C_{11}H_{14}S_2$ (210.3)

Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 210.

Ber.	C	62.87	H	6.66	S	30.47
Gef.	C	63.15	H	6.80	S	30.29

PMR-Daten: Siehe Seite 9.

UV_{Dioxan}: $\lambda_{\max}$ = 253 nm (ϵ = 3 600)

b) Ein 0.1molarer Ansatz (12 g 1,3-Dithian in 150 ml THF, 47.5 ml 2.1-n n-Butyllithium in n-Hexan, 18.1 g Tropyliumtetrafluoroborat) lieferte nach säulenchromatographischer Aufarbeitung 15.7 g (75 %) 12.

4. 1,3-Bis-(triphenylmethylthio)-propan (14)

a) 2.1 g (10 mmol) 12 wurden in 30 ml Acetonitril gelöst und 3.5 g (10.2 mmol) Tritylperchlorat in 40 ml Acetonitril bei Raumtemperatur zugetropft, wobei sich die Reaktionslösung erwärmte. Die dunkelrote Lösung wurde 2 Stunden gerührt, in denen sich ein feinkristalliner, farbloser Niederschlag abschied. Ausbeute 2.81 g (47%) 14, Schmp. 206-208°C.

b) Umsetzung von Propan-1,3-dithiol mit Tritylperchlorat: Eine Lösung von 1.1 g (10.1 mmol) Propan-1,3-dithiol in 50 ml Methylenchlorid wurde mit 6.8 g (20 mmol) Tritylperchlorat portionsweise versetzt. Nach 20 Minuten begann sich ein farbloser Niederschlag abzuscheiden. Ausbeute 4.71 g (79%) Schmp. 204-205°C.
Ein Mischschmelzpunkt der beiden Verbindungen aus 4a und 4b lag bei 205-207°C.

5. Umsetzung von 12 mit Tritylperchlorat in Gegenwart von Bortrifluorid-Ätherat

Zu 2.1 g (10 mmol) 12 in 40 ml Acetonitril wurden 9.5 g (66 mmol) Bortrifluorid-Ätherat portionsweise zugegeben, wobei sich das Reaktionsgemisch erwärmte. Beim Zutropfen einer Lösung von 3.5 g (10 mmol) Tritylperchlorat in 40 ml Acetonitril bei Raumtemperatur trat Braunfärbung der Lösung ein. Als einziges Produkt konnte Triphenylmethan isoliert werden. 12 ergab unter diesen Reaktionsbedingungen polymere Produkte.

6. Reaktion von 12 mit Tetracyanäthylen (TCNE): 2-(6.6.7.7-tetracyan-tricyclo-[3.2.2.0^{2,4}]-nonen (8))-1,3-dithian (3) (24)

Zu 1.05 g (5.0 mmol) 12 in 10 ml THF wurden 0.64 g (5.0 mmol) TCNE, gelöst in 10 ml THF bei Raumtemperatur getropft. Die Reaktionslösung färbte sich sofort dunkelrot. Nach quantitativer Zugabe des Tetranitrils fiel ein farbloser Niederschlag aus, der, aus Aceton umkristallisiert, feine Nadeln bildete. Ausbeute 1.50 g (89%), Schmp. 188-189°C (Zersetzung).

$C_{17}H_{14}N_4S_2$ (338.4)

Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 338.

Ber.	C	60.35	H	4.14	N	16.57	S	18.95
------	---	-------	---	------	---	-------	---	-------

Gef.	C	60.50	H	4.32	N	16.30	S	19.05
------	---	-------	---	------	---	-------	---	-------

PMR-Daten (d_6 -DMSO): siehe Seite 15.

IR_{KBr}: $\nu_{CN} = 2245 \text{ cm}^{-1}$ (schwach)

UV_{Dioxan}: $\lambda_{\max} = 248 \text{ nm}$ ($\epsilon = 830$)

7. Thermische Isomerisierung von 12: 2-(1.3.6-Cycloheptatrien-1-yl)-1.3-dithian (19)

a) 2.1 g (10 mmol) 12 wurden in einem Schlenckkölbchen unter Stickstoff 8 Stunden auf 150°C erhitzt. Laut NMR-Analyse lagen danach 85% des Isomeren 19, 5% 2-(1.3.5-Cycloheptatrien-1-yl)-1.3-dithian (20) und 10% von 12 vor.

b) Gleicher Ansatz. Die Isomerisierung von 12 wurde in o-Dichlorbenzol unter sonst gleichen Bedingungen durchgeführt. Dabei wurde dasselbe Produktverhältnis erhalten.

8. Trennung des Isomerengemisches 12, 19 und 20: Isolierung des 2-(1.3.6-Cycloheptatrien-1-yl)-1.3-dithians (19)

Das Isomerengemisch der Thermolysen 7a bzw. 7b, das ungefähr 200 mg (1.05 mmol) 12, 1.80 g (8.57 mmol) 19 und 100 mg (0.48 mmol) 20 enthielt, wurde in 20 ml Benzol aufgenommen. Zu dieser Lösung wurden 140 mg (1.09 mmol) TCNE gegeben. Der nach kurzer Zeit ausgefallene Niederschlag wurde von der dunkelroten Lösung abfiltriert, mit Benzol gewaschen und das eingeeengte Filtrat nochmals mit 140 mg (1.09 mmol) TCNE versetzt, der Niederschlag filtriert und mit Benzol gewaschen. Das eingeeengte Filtrat wurde an Kieselgel-Benzol säulenchromatographiert. Aus der Hauptfraktion konnten 770 mg (43%) NMR-spektroskopisch reines 19 als hellgelbes Öl erhalten werden.

$C_{11}H_{14}S_2$ (210.3)

Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 210

Ber.	C	62.87	H	6.66	S	30.47
Gef.	C	63.37	H	6.65	S	30.89

PMR-Daten ($CDCl_3$): siehe Seite 12.

UV_{CHCl_3} : $\lambda_{max} = 262.5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 4850$)

9. Umsetzung von 19 mit TCNE: 2-(6.6.7.7-Tetracyantricyclo-[3.2.2.0^{2,4}]-nonen-(8))-1.3-dithian (8), (25)

485 mg (2.3 mmol) 19 in 10 ml Benzol wurden mit 295 mg (2.3 mmol) Tetracyan-äthylen versetzt und das Reaktionsgemisch 12 Stunden auf 40°C erwärmt. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Aceton wurden 575 mg (74 %) farblose Nadelchen vom Schmp. 168-169°C erhalten.

$C_{17}H_{14}N_4S_2$ (338.4)

Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 338.

Ber.	C	60.35	H	4.14	N	16.57	S	18.95
Gef.	C	60.40	H	4.13	N	16.44	S	19.06

PMR-Daten ($CDCl_3/CD_3CN$) siehe Seite 16.

IR_{NaCl} : $\nu_{CN} = 2240 \text{ cm}^{-1}$ (schwach)

10. Umsetzung von 1.3-Dithian mit TCNE

Die Reaktion wurde im NMR-Röhrchen durchgeführt. Beim Zusammengeben von 60 mg (0.5 mmol) 1.3-Dithian und 64 mg (0.5 mmol) TCNE in einem Lösungsmittelgemisch aus Deuteriochloroform und Trideutero-Acetonitril (1+1) nahm die Lösung sofort eine dunkelrote Farbe an, die auf die Bildung eines EDA-Komplexes hinwies. Das NMR-Spektrum des Gemisches zeigte jedoch keine Änderung der Protonenresonanzsignale des 1.3-Dithians.

11. Umsetzung von 12 mit n-Butyllithium und Dimethyldisulfid

2.10 g (10 mmol) 12, gelöst in 40 ml THF, wurden bei -78°C mit 5.0 ml einer 2,1-n n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan versetzt. Das Reaktionsgemisch, das sofort eine dunkelrote Farbe annahm, wurde 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten, danach wurden 0.9 ml (10 mmol) Dimethyldisulfid, gelöst in 10 ml THF, tropfenweise zugegeben, wobei nach vollständiger Zugabe die Farbe der Lösung nach gelb umschlug.

Das Reaktionsgemisch wurde auf 100 ml einer 0,05-n HCl gegossen, das THF am Rotationsverdampfer abgezogen und die wäßrige Phase mit Methylenchlorid/Pentan (1+1) mehrmals ausgeschüttelt, die organische Phase zweimal mit 10proz. Hydrogencarbonatlösung gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet.

Beim Einengen der Lösung fielen 1.7 g (81 %) hellgelbe Nadeln aus, deren spektrale Daten das Vorliegen von 12 bewiesen.

12. Reaktion von 12 mit N-Bromsuccinimid: 2-Benzyl-1,3-dithian (29)

Zu 2.1 g (10 mmol) 12 in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff wurden bei Raumtemperatur 1.80 g (10.1 mmol) NBS gegeben. Unter Selbsterwärmung und Braunfärbung der Lösung setzte eine heftige Reaktion ein. Nach dem Abkühlen des Gemisches wurde der ausgefallene Niederschlag abfiltriert, mit CCl_4 gewaschen und das Filtrat am Rotationsverdampfer eingengt. Das zurückgebliebene, schwach gelb gefärbte Öl wurde durch Säulenchromatographie an Kieselgel-Benzol gereinigt. Es wurden 1.40 g (67 %) an 29 erhalten, das in langen, farblosen Nadeln kristallisierte, Schmp. $34-35^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{S}_2$ (210.3)

Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 210.

Ber.	C	62.87	H	6.66	S	30.47
Gef.	C	62.84	H	6.54	S	29.96

PMR-Daten (CDCl_3): $\delta = 1.85$ (m, 2H); 2.68 (m, 4H) Dithianylprotonen

2.95 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H); Ph- CH_2 -Protonen; 4.15 (t, $J = 7.0$ Hz, 1H)

2-Dithianyl-Proton; 7.18 (s, 5H) Phenylprotonen.

UV $_{\text{CHCl}_3}$: $\lambda_{\text{max}} = 312.5$ nm ($\epsilon = 5300$)

13. Umsetzung von 12 mit Brom: 2-Benzyl-1.3-dithian (29)

Zu einer Lösung von 2.1 g (10 mmol) 12 in 20 ml Chloroform wurden bei -40°C 25 ml einer 0.4m Bromlösung in CHCl_3 getropft. Nach erfolgter Reaktion wurde bei Raumtemperatur das Lösungsmittel abgezogen, und das erhaltene, gelb gefärbte Öl an Kieselgel-Benzol säulenchromatographiert. Ausbeute 1.54 g (73 %) farbloses Öl, das langsam zu dicken Nadeln kristallisierte. Schmp. $33-35^{\circ}\text{C}$. Die spektroskopischen Daten entsprechen denen von Versuch 12.

14. Reaktion von 12 mit Trifluoressigsäure: 2-Benzyl-1.3-dithian (29)

Die Versuche wurden im NMR-Röhrchen durchgeführt. Zu einer Lösung von 70 mg (0.33 mmol) 12 in 0.3 ml Deuterochloroform wurde eine verdünnte Lösung von Trifluoressigsäure in Deuterochloroform bei Raumtemperatur gegeben. Die Umsetzung wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach zwei Stunden war die Isomerisierung von 12 zu 29 abgeschlossen. Die NMR-Daten entsprechen den in Versuch 12 angegebenen Werten.

15. Umsetzung von 2-Lithium-1.3-dithian (8a) mit Benzylbromid:
2-Benzyl-1.3-dithian (29)

1.2 g (10 mmol) 1.3-Dithian in 15 ml THF wurden bei -60°C mit 5.0 ml einer 2.1-n n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan versetzt. Nach 20minütigem Rühren bei 0°C wurde wieder auf -60°C abgekühlt und 1.2 ml (10 mmol) Benzylbromid in kleinen Anteilen zugegeben. Nach 12stündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde destes Ammoniumchlorid zugefügt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand in Methylenechlorid aufgenommen. Danach wurde die organische Phase mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels konnten 2.1 g (100 %) 29 als farbloses Öl, das zu Nadeln kristallisierte, erhalten werden. Schmp. $34-35^{\circ}\text{C}$. Die spektralen Daten sind mit denen der Versuche 12-14 identisch.

16. Umsetzung von 19 mit Trifluoressigsäure

Die Versuche wurden im NMR-Röhrchen durchgeführt. Nach dem Zusammengeben einer Lösung von 19 (64 mg, 0.3 mmol) in Deuteriochloroform und Trifluoressigsäure wurde die Umsetzung NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 24 Stunden konnten keine Veränderungen der Protonensignale von 19 festgestellt werden.

17. Reaktion von 19 mit Brom

Zu einer Lösung von 645 mg (3.07 mmol) 19 in 10 ml Chloroform wurden bei -40°C 7.5 ml einer 0.4m Bromlösung in Chloroform getropft. Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand ließ sich nicht weiter aufarbeiten, es hatten sich polymere Produkte gebildet.

18. Reaktion von 12 mit 2.3-Dichlor-5.6-dicyan-1.4-benzochinon (DDQ)

a) Zu einer Lösung von 1.1 g (5.2 mmol) 12 in 20 ml Benzol wurden bei Raumtemperatur langsam 2.2 g (9.7 mmol) DDQ in 30 ml Benzol getropft, wobei unter Selbst-erwärmung und Braunfärbung ein schwerlöslicher Niederschlag gebildet wurde. Aus der dunklen Reaktionslösung konnten dünnschichtchromatographisch keine Produkte nachgewiesen werden.

b) Ansatz wie bei 18a. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Ein grüner, in allen Lösungsmitteln schwerlöslicher Niederschlag wurde isoliert, der sich als Polymerengemisch erwies.

19. Reaktion von 12 mit Tetrachlor-o-benzochinon (o-Chloranil):

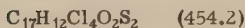
Bildung der Benzodioxanderivate 40 und 41

a) 1.05 g (5.0 mmol) 12 in 10 ml Benzol wurden zu einer Lösung von 2.48 g (10 mmol) o-Chloranil in 50 ml Benzol bei Raumtemperatur getropft. Nach 2 Stunden war auf der Dünnschichtplatte kein Ausgangsprodukt 12 mehr zu entdecken.

b) Ansatz wie bei 19a. Die Reaktion wurde unter Lichtausschluß durchgeführt. Die Umsetzung war nach 2 Stunden beendet.

20. Aufarbeitung der Ansätze 19a und 19b, Trennung der Reaktionsprodukte 40 und 41

a) Die eingeeengten benzolischen Lösungen der Ansätze 19a bzw. 19b wurden an Kieselgel-Benzol säulenchromatographiert, wobei nur eine, im UV-Licht fluoreszierende Zone wanderte. Diese gelbe Fraktion wurde aufgefangen, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eingeeengt, wobei beim Anreiben zitronengelbe Mikrokristalle ausfielen. Ausbeute 460 mg (20 %), Schmp. 194-196⁰C (Zersetzung).



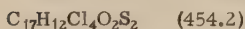
Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 454.

Ber.	C	44.95	H	2.66	S	14.12
Gef.	C	44.48	H	2.71	S	13.71

IR-Daten (KBr): siehe Seite 23.

UV_{Dioxan}: λ_{max} = 350 nm (ϵ = 17800)
305, 263, 235 nm (Schultern).

b) Vom Filtrat 20a wurde das Lösungsmittel abgezogen und das zurückgebliebene Öl in wenig Methylenchlorid aufgenommen, wobei noch ein Rest an 40 auskristallisierte. Nach dem Abfiltrieren fielen beim vorsichtigen Einengen des Filtrats hellgelbe Plättchen aus. Ausbeute 1.62 g (71 %), Schmp. 175-176⁰C (Zersetzung).



Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 454.

Ber.	C	44.95	H	2.66	S	14.12
Gef.	C	45.13	H	2.67	S	13.97

PMR-Daten (CDCl₃) siehe Seiten 23 und 24.

IR-Daten (KBr): siehe Seiten 23 und 24.

UV_{CHCl₃}: λ_{max} = 331 nm (ϵ = 15900)

Massenspektrum: siehe Seiten 25 und 26.

21. Umsetzung von Tropon (49) mit 2-Li-2-trimethylsilyl-1,3-dithian (8b):
2-(2-(3.4)-Hydroxy-2.4.6-cycloheptatrien-1-yl)-2-trimethylsilyl-
1,3-dithian (50)

a) Zu 2.85 g (15 mmol) 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian in 30 ml THF wurden bei -20°C 7.2 ml einer 2.1-n n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan, 5 ml THF portionsweise zugegeben. Nach 30 Minuten wurde die Lösung auf -30°C abgekühlt und 1.60 g (15.1 mmol) 49 in 15 ml THF unter Rühren zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde nach beendeter Zugabe langsam auf Raumtemperatur gebracht, 12 Stunden gerührt und danach mit festem Ammoniumchlorid versetzt. Das Lösungsmittel wurde am Rotationsverdampfer eingengt, und das erhaltene Öl in Methylenchlorid aufgenommen, mehrmals mit Wasser ausgeschüttelt, und die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen der Lösung wurde der Rückstand an Kieselgel-Benzol säulenchromatographiert und eine gelbe Hauptfraktion aufgefangen. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels blieb ein gelbes Öl zurück, das sich zersetzte. Das NMR-Spektrum zeigt das Vorliegen des Isomerengemisches 50 an.

b) Die Reaktanden wurden, wie unter 21a beschrieben, zusammengegeben und aufgearbeitet. Das isolierte Öl wurde anschließend 30 Minuten in THF zum Sieden erhitzt. Unter diesen Bedingungen konnten jedoch nur Zersetzungsprodukte erhalten werden.

22. Reaktion von 5 H- Dibenzo-[a,d]cyclohepten-5-on (51) mit 8b:
2-(Dibenzo-[a,d]cyclohepten-5-yliden)-1,3-dithian (52)

Zu einer Lösung von 2.0 g (10.4 mmol) 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian in 20 ml THF wurden bei -60°C 5.0 ml einer 2.1-n n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan unter Rühren in kleinen Anteilen zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend auf 0°C erwärmt und 20 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Danach wurde die Lösung wieder auf -40°C abgekühlt und 2.1 g (10.2 mmol) Dibenzotropon (51) in 20 ml THF zugetropft, wobei eine bleibende Rotfärbung auftrat. Nach beendeter Zugabe von 51 wurde das Gemisch langsam auf Raumtemperatur gebracht und 12 Stunden gerührt. Dann wurde die Lösung auf 100 ml Wasser gegossen und am Rotationsverdampfer das THF abgezogen. Die wässrige Phase wurde mehrmals mit Methylenchlorid ausgeschüttelt, und die organische Phase über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels unter vermindertem Druck wurden 2.5 g (80%) hellgelber

Mikrokristalle erhalten. Die säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel-Benzol/Methylenchlorid (1+1) lieferte farblose Sternchen. Ausbeute 2.1 g (69 %), Schmp. 174-175°C.

$C_{19}H_{16}S_2$ (308.5)

Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 308.

1	Ber.	C	73.98	H	5.23	S	20.79
	Gef.	C	74.21	H	5.36	S	20.98

PMR-Daten ($CDCl_3$): siehe Seite 28.

UV CH_2Cl_2 : λ_{max} = 325 nm (ϵ = 5340)
 288.5 nm (ϵ = 20500)
 265 nm (ϵ = 17950)
 228.5 nm (ϵ = 32500)

23. Umsetzung von Tropon-eisentricarbonyl (54) mit 8b:
2-(Cycloheptatrien-1-yliden)-1,3-dithianeisentricarbonyl (55)

0.9 g (4.7 mmol) 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian in 10 ml THF wurden bei -40°C mit 2.5 ml einer 2,1-n n-Butyllithium-Lösung in n-Hexan versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde danach auf 0°C erwärmt und 30 Minuten bei dieser Temperatur gehalten. Nun wurde auf -78°C abgekühlt und dazu die Lösung von 1.2 g (4.9 mmol) Tropon-eisentricarbonyl (54) in 7 ml THF unter Rühren getropft. Die Reaktionslösung wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und über Nacht gerührt. Danach wurde das überschüssige n-Butyllithium durch Zugabe von festem Ammoniumchlorid vernichtet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand in Äther aufgenommen und der ätherunlösliche Anteil abgefrittet. Das eingeeengte Filtrat wurde an Kieselgel-Cyclohexan säulenchromatographiert, wobei eine rote Zone als Hauptfraktion aufgefangen wurde. (Eine orangerote Zone enthielt nicht umgesetztes Tropon-eisentricarbonyl, eine farblose 2-Trimethylsilyl-1,3-dithian). Nach dem Einengen der Hauptfraktion blieb ein dunkelrotes, luftempfindliches und thermisch instabiles Öl zurück. Ausbeute 670 mg (41 %).

$C_{14}H_{12}FeO_3S_2$ (348.2)

Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 348.

Ber. C 48.29 H 3.47

Gef. C 47.31 H 3.66

PMR-Daten ($CDCl_3$): siehe Seiten 29 und 30.

IR-Daten (Cyclohexan): siehe Seite 30.

UV_{n-Hexan}: λ_{max} = 400,5 nm (ϵ = 9 560)

325 nm (ϵ = 14 200)

268 nm (Schulter)

24. Reaktion von Tropylium-tetrafluoroborat-molybdän-tricarbonyl (56) mit 8a: 59

Von dem aus Cycloheptatrien-molybdän-tricarbonyl mit Trityl-tetrafluoroborat quantitativ darstellbaren Tropyliumkomplex 56 wurden 1.2 g (3.4 mmol) zu einer Lösung von 0.4 g (3.4 mmol) 1,3-Dithian und 1.5 ml einer 2.1-n n-Butyllithium-Lösung in 20 ml THF bei $-30^{\circ}C$ gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 12 Stunden bei Raumtemperatur weitergerührt, danach das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand an Kieselgel-Benzol säulenchromatographiert. Dabei wurden zwei Fraktionen erhalten, von denen sich die zweite auf der Säule zersetzte. Die erste Fraktion ergab nach dem Abrotieren des Lösungsmittels ein rotes, thermisch äußerst instabiles Öl.

PMR-Daten ($CDCl_3$): δ = 3.80 (s, 2H, 2-Dithianyl); 5.24, 6.23 (m, 6H, Cycloheptatrienyl); 2.20 und 2.83 (2m, 6H, 4,5,6-Dithianyl).

Massenspektrum: neben dem intensiven $Mo(CO)_n$ -Abbau
210 ME (Cycloheptatrienyl-dithian)

IR-Daten (Cyclohexan): ν_{CO} = 2084, 1980 und 1920 cm^{-1} .

25. Reaktion von Dichlortropiliden (65,67) mit Eisenpentacarbonyl:
1,3'-Dichlor-7,7'-ditropyl (68)

2.5 g (15.5 mmol) frisch sublimiertes Dichlortropiliden in 50 ml Benzol wurden mit 2 ml (14.9 mmol) Eisenpentacarbonyl versetzt und das Reaktionsgemisch 3 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach anfänglicher Braunfärbung der Lösung setzte sich ein braunes

Öl ab, das sich nach einiger Zeit wieder löste. Nach etwa 2 Stunden nahm das Gemisch eine rote, danach eine grüne Farbe an. Zum Schluß war ein roter Feststoff, bestehend aus Eisencarbonylchloriden ausgefallen. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und des überschüssigen Eisenpentacarbonyls wurde der ölige Rückstand in Cyclohexan aufgenommen, und der unlösliche Anteil abfiltriert. Nach dem Abziehen des Cyclohexans blieben 1.8 g (92 %) eines hellgelben Öls zurück. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel-Cyclohexan konnten 1.6 g (82 %) eines hellgelben Öls erhalten werden.

$C_{14}H_{12}Cl_2$ (251.2)

Massenspektrum: $m-1 = 249$

$m-HCl = 214$ (100 %)

Ber.	C	66.95	H	4.81
------	---	-------	---	------

Gef.	C	67.28	H	5.06
------	---	-------	---	------

PMR-Daten ($CDCl_3$): siehe Seiten 35 und 36.

UV_{Cyclohexan}: $\lambda_{max} = 260$ nm ($\epsilon = 7200$)

211 nm ($\epsilon = 30500$)

26. Umsetzung von 68 mit Basen

a) 48stündiges Rühren von 68 in Methylenchlorid mit Diisopropyläthylamin lieferte neben geringen Mengen Zersetzungsprodukten ausschließlich 68 zurück.

b) 68 wurde 24 Stunden mit Di- bzw. Triäthylamin in Benzol zum Sieden erhitzt. Nach säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel-Benzol) konnte nur 68 zurückgewonnen werden.

c) Die Umsetzung von 68 mit Natriumäthanolat in Äthanol ergab nach zwei Stunden einen farblosen, amorphen Niederschlag, der sich als Polymerisationsprodukt von 68 erwies.

27. Behandlung von 68 mit basischem Aluminiumoxid:

trans-4-Chlor-stilben (71)

1.4 g (5.6 mmol) von 68 wurden in 5 ml Benzol aufgenommen und die Lösung über eine mit basischem Aluminiumoxid und Benzol gefüllte Säule geschickt. Dabei trat nach kurzer Zeit unter Erwärmung die Chlorwasserstoffabspaltung ein. Die farblose Fraktion wurde aufgefangen, das Lösungsmittel eingeeengt, wobei farblose Plättchen in 1.2 g (100 %) Ausbeute erhalten wurden. Schmp. 128–129°C (Lit. 127.5–128°C) ⁷⁸.

C₁₄H₁₁Cl (214.8)

Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 214.

Ber. C 78.32 H 5.13

Gef. C 78.22 H 5.14

PMR-Daten (CDCl₃): δ = 7.39 (m, 9H Phenyl);

7.01 (s, 2H).

UV_{CHCl₃}: λ_{max} = 315 nm (ε = 32 800)

302 nm (ε = 33 500)

28. Umsetzung von 71 mit Brom

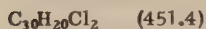
Zum chemischen Beweis für das Vorliegen von 71 wurde es mit einem Überschuß Brom in Chloroform versetzt. Der Bromüberschuß wurde abgezogen. Schmp. des Dibromadduktes: 192–193°C (Lit. 189–190°C) ⁷⁸.

29. Umsetzung von Dibenzo-dichlortropiliden (82) mit Eisenpentacarbonyl:

6,6'-Dichlor-di-(11H-dibenzo[a,e]cycloheptatrien-11-yl) (85)

Das durch 72stündiges Erhitzen von 2.06 g (10 mmol) Dibenzotropen mit Oxalylchlorid erhaltene Dichlorid 82 wurde in 50 ml Benzol gelöst. Dazu wurden 2 ml (14.9 mmol) Eisenpentacarbonyl gegeben und das Reaktionsgemisch zum Sieden erhitzt. Bereits nach 10 Minuten hat sich ein dunkelroter Niederschlag gebildet. Nach 3 Stunden war die Reaktion beendet, erkennbar am Nachlassen der Kohlenmonoxidentwicklung. Nachdem das Lösungsmittel und das überschüssige Eisenpentacarbonyl im schwachen Wasserstrahlvakuum abdestilliert worden war, wurde der Rückstand

an Kieselgel-Benzol säulenchromatographiert. Einengen der Lösung und Zugabe von wenig Äther lieferte farblose Prismen in einer Ausbeute von 1.6 g (71 %), Schmp. 249-241°C.



Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 451.

Ber. C 79.82 H 4.47

Gef. C 79.87 H 4.50

PMR-Daten (CDCl_3): siehe Seite 42.

$\text{UV}_{\text{CHCl}_3}: \lambda_{\text{max}} = 298 \text{ nm } (\epsilon = 12400)$

30. Umsetzung von 85 mit Kupferpulver

1.0 g (2.2 mmol) 85 in 10 ml Toluol wurden mit 0.5 g (7.9 mmol) Kupferpulver 24 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Abfiltrieren des Cu-Pulvers wurde vom Filtrat das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen und an Kieselgel-Benzol säulenchromatographiert. Aus der Hauptfraktion konnte 85 quantitativ zurückerhalten werden.

31. Reaktion von Tropylium-tetrafluoroborat mit Zink-Pulver:

Di-2.4.6-Cycloheptatrien-1-yl, (verbesserte Herstellung von Ditropyl)

Das aus Cycloheptatrien, Phosphorpentachlorid und Tetrafluorborsäure in über 90 % Ausbeute anfallende Tropyliumtetrafluoroborat (17.8 g, 0.1 mmol) ¹²⁸ wurde in 200 ml Wasser gelöst. Dazu wurden unter kräftigem Rühren 10 g (0.15 mol) Zinkstaub gegeben und die wäßrige Phase mit etwa 50 ml Äther überschichtet. Unter Selbsterwärmung der Lösung setzte die Reaktion ein. Nach 30minütigem Rühren wurde die wäßrige Phase viermal mit je 50 ml Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Äthers kristallisierte Ditropyl in farblosen Plättchen aus. Ausbeute 8.5 g (93 %), Lit. 68 % ¹²⁹, Schmp. 60-62°C, Lit. 61°C ¹²⁹.

PMR-Spektrum (CDCl_3 , %: 0 = 1.93 (verbreitertes s, 2H); 5.32 (q, 4H); 6.27 (m, 4H); 6.70 (m, 4H).

32. Modifizierte Heptafulvalen-Herstellung ⁴³
(Di-2.4.6-cycloheptatrien-1-yliden (88))

7.0 g (38.5 mmol) Ditropyl in 100 ml Chloroform wurden auf -40°C abgekühlt und dazu langsam unter kräftigem Rühren 95 ml einer 0.4m Bromlösung (38.5 mmol) innerhalb von 4 Stunden getropft. Nach beendeter Bromierung wurde 30 Minuten bei -40°C weitergeführt, dann 11 g (186 mmol) Trimethylamin zugegeben und die Reaktionslösung langsam auf Raumtemperatur gebracht. Die Mischung färbte sich allmählich rotbraun. Nach 19 Stunden wurde das Lösungsmittel bei 35°C im schwachen Wasserstrahlvakuum abgezogen, die Apparatur mit Stickstoff belüftet. Der Rückstand wurde in 150 ml n-Pentan aufgenommen, der unlösliche Anteil unter Stickstoff abfiltriert und das Filtrat 10 Minuten zentrifugiert. Die abdekantierte Pentanolösung wurde auf ein Volumen von ca. 50 ml eingengt und zur Kristallisation in den Kühlschrank gestellt. Nach 1 Stunde wurden die permanganatfarbenen Plättchen unter Stickstoff abgefrittet und mit wenig kaltem Pentan gewaschen. Ausbeute 1.2 g (17%), Lit. 22% ⁴³, Schmp. $121-122^{\circ}\text{C}$, Lit. 122°C ⁴³.

$\text{C}_{14}\text{H}_{12}$ (180.25)

Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 180.

Ber. C 93.29 H 6.71

Gef. C 92.79 H 6.60

PMR-Daten und Spektren (CDCl_3): siehe Seite 46.

UV CHCl_3 : $\lambda_{\text{max}} = 367.5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 18500$)

IR (KBr): 3020, 1630, 1555, 940, 895, 800, 712 cm^{-1} .

33. Umsetzung von Heptafulvalen (88) mit TCNE: 1:1-Addukt ⁸⁹

a) 90 mg (0.5 mmol) 88 wurden in 10 ml Äther gelöst, und die Lösung auf -40°C abgekühlt. Dazu wurde langsam unter Rühren die Lösung von 64 mg (0.5 mmol) TCNE in 20 ml Äther getropft.

b) Eine Lösung von Heptafulvalen in Äther wurde zur ätherischen Lösung von TCNE bei -40°C getropft.

c) Reaktion von 88 mit TCNE in Acetonitril bei -40°C , beide Variationen a und b.

Aufarbeitung: Im Laufe der Reaktion in Äther fiel ein heller Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen auf Raumtemperatur wieder löste. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, wobei ein orange-braunes Öl zurückblieb. Durch Zugabe von wenig Äther wurde das Öl gelöst, der unlösliche, braune Rückstand (Polymere) wurde abfiltriert. Bei Zugabe von n-Pentan und langsamem Einengen fielen hellgelbe Prismen aus. Ausbeute 65 mg (42 %). Bei säulenchromatographischer Aufarbeitung (Kieselgel-Äther) eines 1mmolaren Ansatzes konnten 190 mg (64 %) 89 isoliert werden. Schmp. $182-183^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{N}_4$ (308.3)

Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 308.

Ber. C 77.91 H 3.92 N 18.17

Gef. C 77.81 H 4.00 N 17.59

PMR-Spektren (CDCl_3): siehe Seiten 50 und 51.

IR (KBr): $\nu_{\text{CN}} = 2265 \text{ cm}^{-1}$ (schwach)

UV CHCl_3 : $\lambda_{\text{max}} = 335.5 \text{ nm}$ ($\epsilon = 13350$)

34. Abfangversuche mit Methyljodid, Methanol, Wasser, Trifluoressigsäure und Fluorsulfonsäuremethylester

Die Umsetzung von 90 mg (0.5 mmol) Heptafulvalen (88) mit TCNE wurde bei -60°C durchgeführt. Danach wurde ein Überschuß an Elektrophil, verdünnt mit THF oder Äther, bei -60°C zugegeben. Nach der Aufarbeitung konnte in allen Fällen neben nicht identifizierbaren Zersetzungsprodukten nur 89 in 40-45proz. Ausbeute isoliert werden.

35. Abfangversuche mit Perchlorsäure

180 mg (1 mmol) 88 in 15 ml Äther wurden mit 128 mg (1 mmol) TCNE in 20 ml Äther bei -60°C versetzt. Nach beendetem Zutropfen wurde die Reaktionslösung auf -78°C abgekühlt und ein Überschuß Perchlorsäure (2.5 ml einer 0.47m-Lösung) zuge-
tropft. Die gelbe Farbe der Lösung veränderte sich nach orange. Die Reaktionsmischung wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht, die polymeren Zersetzungsprodukte

abgefrittet. Beim Einengen der Lösung am Rotationsverdampfer fiel ein orangefarbener Niederschlag aus, der mehrmals in Äther aufgenommen und abgefrittet wurde. Das trockene orangefarbene Produkt erwies sich als äußerst instabil und explosiv. Ausbeute 35 mg (9%), die Substanz detonierte bei 195°C.

IR (KBr): $\nu = 1480 \text{ cm}^{-1}$ (Tropylumkation)
 1100 cm^{-1} (Perchlorat).

Aus der ätherischen Mutterlauge konnte 89 in einer Ausbeute von 115 mg (37%) isoliert werden.

36. Abfangversuche mit Tetrafluorborsäure: Isolierung von 93

a) Zu 360 mg (2 mmol) 88 in einer Mischung aus 5 ml Äther, 5 ml Acetonitril wurde bei -40°C eine Lösung von 256 mg (2 mmol) TCNE in 5 ml Acetonitril getropft. Danach wurde ein Überschuß (2.5 mmol) einer ätherischen Tetrafluorborsäure-Lösung langsam zugegeben. Die zunächst gelbe Reaktionslösung nahm dabei eine Gelborangefärbung an. Sie wurde langsam auf Raumtemperatur gebracht und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer eingengt. Zurück blieb ein Gemisch aus 89 und einer ziegelroten Substanz.

Das Gemenge wurde in 50 ml Äther aufgenommen und der ziegelrote, in Äther unlösliche Niederschlag abgefrittet, dreimal in je 20 ml Äther aufgenommen und gewaschen. Nach dem Trocknen im Hochvakuum blieb ein ziegelrotes, zersetzliches Produkt zurück. Ausbeute 65 mg (8%), Zersetzungspunkt 85°C.

$\text{C}_{20}\text{H}_{13}\text{BF}_4\text{N}_4$ (396.0)

Massenspektrum: 308

Ber. N 14.15

Gef. N 14.18

PMR-Daten: siehe Seite 52.

IR (KBr): siehe Seite 52.

UV CH_3CN : $\lambda_{\text{max}} = 340 \text{ nm}$ ($\epsilon = 4900$)
 221 nm ($\epsilon = 18300$).

b) Das Abfangprodukt 93 konnte auch durch Zugabe von Äther zum Reaktionsgemisch bei -40°C ausgefällt werden. Die weitere Aufarbeitung erfolgte wie bei 36a. Aus der Mutterlauge wurden 215 mg (35%) 89 erhalten.

37. Umsetzung von 93 mit Diisopropyl-äthylamin

100 mg (0.25 mmol) 93 in 10 ml Acetonitril wurden bei -40°C mit 35 mg (0.26 mmol) Hünigbase in 2 ml Acetonitril versetzt. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur wurde die Reaktion dünnenschichtchromatographisch verfolgt. Dabei konnte kein Cycloaddukt 89 nachgewiesen werden. Nach 24 Stunden hatte sich 93 zersetzt.

38. Umsetzung von 89 mit Tetrafluorborsäure

310 mg (1 mmol) 89 wurden in einer Mischung aus 5 ml Äther, 5 ml Acetonitril gelöst und die Lösung auf -40°C abgekühlt. Dazu wurde ein Überschuß an ätherischer HBF_4 -Lösung gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten, dann auf Raumtemperatur gebracht. Die Aufarbeitung lieferte neben geringen Mengen Zersetzungsprodukte das Cycloaddukt 89 zurück.

39. Reaktion von 88 mit 1,1-Bis-(trifluormethyl)-2,2-dicyan-äthylen (95):
1:1-Addukt 96

Zu 214 mg (1 mmol) 95 in 10 ml Äther wurden bei Raumtemperatur 180 mg (1 mmol) 88 in 15 ml Äther getropft. Nach beendeter Reaktion wurde der Äther abgezogen, und der Rückstand in wenig Benzol aufgenommen. Diese Lösung wurde über Kieselgel-Benzol säulenchromatographiert, wobei die Zersetzungsprodukte zurückgehalten wurden. Die schwach gelb gefärbte erste Fraktion lieferte nach Abziehen des Lösungsmittels aus Äther/Pentan schwach gelb gefärbte Würfel. Ausbeute 175 mg (44%), Schmp. $98-101^{\circ}\text{C}$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{12}\text{F}_6\text{N}_2$ (394.3)

Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 394.

Ber. N 7.10

Gef. N 7.31

PMR-Daten (CDCl_3): siehe Seite 53.

UV CHCl_3 : $\lambda_{\text{max}} = 331 \text{ nm}$ ($\epsilon = 13900$)

40. Abfangversuche bei der Umsetzung von 88 mit 95

Die Abfangversuche mit Perchlorsäure/Eisessig bzw. ätherischer Tetrafluorbor-säure lieferten ausschließlich Zersetzungsprodukte.

41. Reaktion von Heptafulvalen (88) mit 4-Phenyl-1.2.4-triazolin-3.5-dion (97):
1:1-Addukt 98

360 mg (2 mmol) 88 wurden in 10 ml THF gelöst und auf -78°C abgekühlt. Dazu wurde langsam eine Lösung von 350 mg (2 mmol) Triazolin (97) in 20 ml THF unter Rühren zugetropft. Nach kurzer Zeit fiel ein farbloser, amorpher Niederschlag aus, der aus Dioxan umkristallisiert werden konnte. Ausbeute 670 mg (94%), Schmp. 198°C (Zersetzung).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ (355,4)

Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 355.

Ber.	C	74.35	H	4.81	N	11.82
Gef.	C	73.70	H	4.93	N	12.12

PMR-Daten: siehe Seite 55.

IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1780, 1710 \text{ cm}^{-1}$

UV CH_3CN : $\lambda_{\text{max}} = 348 \text{ nm}$ ($\epsilon = 12400$)
 266 nm ($\epsilon = 7400$)
 247 nm (Schulter)

42. Protonierung von Heptafulvalen (88): Benzyltropylium-Kation (99)

a) mit ätherischer HBF_4 : die Versuche wurden im NMR-Röhrchen durchgeführt.

90 mg (0,5 mmol) 88 wurden in 0,3 ml Deuteriochloroform gelöst, die Lösung auf -40°C abgekühlt, wobei 88 z.T. wieder auskristallisierte. Dazu wurde eine mit Deuteriochloroform verdünnte, ätherische Lösung von HBF_4 gegeben. Das NMR-Spektrum wurde bei -40°C vermessen.

PMR-Daten: siehe Seite 57.

b) mit Trifluoressigsäure: zu 90 mg (0.5 mmol) 88 in 0.3 ml CDCl_3 wurde eine mit Deuteriochloroform verdünnte Lösung von Trifluoressigsäure unter Schütteln tropfenweise zugegeben (-40°C), und von dem Gemisch bei -40°C ein NMR-Spektrum aufgenommen. Dieses zeigte identische Signale (siehe Seite 57).

43. Reaktion von Heptafulvalen (88) mit Chlorsulfonylisocyanat (CSI):

N-Chlorsulfonyl-3-spiro-1'-bicyclo-[4.1.0]-hepta-3',5'-dien-[5.4-b]cyclo-hepten-pyrrolidin-2-on (118)

Zu einer Lösung von 360 mg (2 mmol) 88 in 30 ml Äther wurden 283 mg (2 mmol) CSI, gelöst in 20 ml Äther bei -78°C getropft. Nach beendeter Reaktion wurde die Lösung auf Raumtemperatur gebracht, und der von Zersetzungsprodukten gebildete braune Niederschlag abgefrittet. Das Filtrat wurde eingeeengt, wobei farblose, glänzende Plättchen ausfielen, die sich an der Luft unter Orangefärbung zersetzten. Ausbeute 505 mg (78 %), Schmp. 110°C (Zersetzung).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{ClNO}_3\text{S}$ (321.4)

Molekulargewicht (massenspektroskopisch) 321.

Ber.	C	56.06	H	3.76	N	4.36
Gef.	C	56.15	H	3.89	N	4.29

PMR-Spektrum: siehe Seiten 61 und 62.

IR-Daten: siehe Seite 61.

UV CHCl_3 : $\lambda_{\text{max}} = 255 \text{ nm}$ ($\epsilon = 7500$)

44. Umsetzung von 1.1'-Dibenzyl-4.4'-dipyridyl (133a) mit Tetracyanäthylen

340 mg (1 mmol) 133a wurden in 50 ml THF suspendiert und dazu bei -60°C 130 mg (1 mmol) TCNE, gelöst in 10 ml THF, langsam zugetropft. Bei Zugabe der TCNE-Lösung änderte sich die dunkelrote Farbe der Suspension nach blauschwarz. Das Reaktionsgemisch wurde nach 1 Stunde auf Raumtemperatur gebracht, weitere 30 Minuten gerührt und der ausgefallene, dunkelblaue Niederschlag abgefrittet. Dabei war ein deutlicher Geruch nach Blausäure wahrzunehmen. Das Produkt wurde mit Äther mehrmals gewaschen und getrocknet.

IR-Daten des Zersetzungsproduktes: siehe Seite 68.

45. Reaktion von 133a mit 1.1-Bis-(trifluormethyl)-2.2-dicyanäthylen (95)

Zu einer Suspension von 340 mg (1 mmol) 133a in 50 ml THF wurde bei -78°C langsam eine Lösung von 210 mg (1 mmol) 95 in 5 ml THF getropft, wobei das Reaktionsgemisch eine violette Farbe annahm. Nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur und Zugabe von 50 ml Äther wurde der Niederschlag abgefrittet, mehrmals in Äther aufgenommen und schließlich getrocknet. Ausbeute 1.0 g (76%) violette Mikrokristalle, Schmp. $98-100^{\circ}\text{C}$ (Zersetzung).

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{F}_6\text{N}_4$ (552.2)

Massenspektrum: 548

46. Reaktion von 1.1'-Diphenyl-4.4'-dipyridyl (133b) mit 95:

Dipol 137 oder 138

310 mg (1 mmol) 133b wurden in 30 ml THF suspendiert und dazu bei -78°C eine Lösung von 210 mg (1 mmol) 95 in 10 ml THF unter Rühren getropft. Das Reaktionsgemisch verfärbte sich dunkelbraun und nahm nach dem Erwärmen auf Raumtemperatur eine grüne Farbe an. Ein olivgrüner Niederschlag wurde abgefrittet, mehrmals mit Äther gewaschen und getrocknet. Ausbeute 410 mg (78%), Schmp. 122°C (Zersetzung).

$\text{C}_{28}\text{H}_{18}\text{F}_6\text{N}_4$ (524.5)

Ber. N 10.68

Gef. N 10.67

IR-Daten: siehe Seite 69.

UV CH_2Cl_2 : λ_{max} = 715 nm (ϵ = 3400)

651 nm (ϵ = 4400)

434 nm (ϵ = 10800)

47. Umsetzung des Dipols mit Trifluoressigsäure:

1.1'-Diphenyl-4.4'-dipyridyliumdikation 139

Die Versuche wurden im NMR-Röhrchen durchgeführt. 50 mg des Dipols 137 bzw. 138 wurden in 0.3 ml Trideuteroacetonitril suspendiert und dazu 0.3 ml Trifluoressigsäure in kleinen Anteilen zugegeben.

PMR-Daten: siehe Seite 70.

48. Reaktion des Dipols (137, 138) mit Dimethylsulfat

Zu einer Lösung von 0,2 ml Dimethylsulfat in 20 ml Methanol wurden unter Rühren 520 mg (1 mmol) des olivgrünen Produkts gegeben. Nach einiger Zeit änderte sich die tiefgrüne Farbe der Lösung nach rotbraun. Bei Zugabe von Äther fiel ein amorpher Niederschlag aus, der, aus Äthanol umkristallisiert, farblose Plättchen von 140 ergab. Schmp. 249-250°C.



Ber.	C	54.12	H	4.54	N	5.26	S	12.04
Gef.	C	54.26	H	4.41	N	6.14	S	12.17

PMR-Daten (D_2O): $\delta = 9.46$ (d, $J = 7.0$ Hz, 4H); 8.88 (d, $J = 7.0$ 4H);
7.90 (s, 10H); 3.72 (s, 6H).

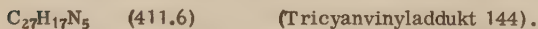
IR (KBr): 1635, 1595 und 1490 cm^{-1} .

49. Umsetzung des Dipols (137, 138) mit Tetrafluorborssäure: Dikation 141

Die Umsetzung des Dipols mit ätherischer HBF_4 lieferte 141. Schmp. 295°C (Zersetzung).

50. Reaktion von 133b mit TCNE: Tricyanvinylierungsprodukt 143, 144

Zu 310 mg (1 mmol) 133b, suspendiert in 30 ml THF wurden 128 mg (1 mmol) TCNE in 20 ml THF bei -70°C getropft. Nach 30 Minuten wurde das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und nach Zugabe von Äther das schwarzgrüne Produkt abgefrittet, mit Äther mehrmals gewaschen und getrocknet. Es war der intensive Geruch nach Blausäure wahrzunehmen. Schmp. 140°C (Zersetzung).



Massenspektrum: 410

Ber.	N	17.03
Gef.	N	16.80

IR-Daten: siehe Seite 72.

Zusammenfassung

1. Die Dehydrierung des isomeren 2-(7-Cycloheptatrienyl)-1.3-dithian (12) und 2-(3-Cycloheptatrienyl)-1.3-dithian (19) mit Tetrachlor-o-chinon (35) lieferte nicht das 2-(2.4.6-Cycloheptatrien-1-yliden)-1.3-dithian (6), sondern jeweils zwei 1:1-Addukte von 6 mit 35.
(Seite 20)
2. Durch Umsetzung des Dibenzotropons (51) mit 2-Li-2-trimethylsilyl-1.3-dithian (8b) kann das Heptafulvenderivat 52 hergestellt werden. Im Gegensatz zum Grundkörper 6 ist die Dibenzoverbindung 52 stabil. (Seite 27)
3. Die Reaktion des Tropon-eisentricarbonylkomplexes (54) mit 2-Li-2-trimethylsilyl-1.3-dithian (8b) liefert den Eisentricarbonylkomplex des 2-(2.4.6-Cycloheptatrien-1-yliden)-1.3-dithians (55). (Seite 28)
4. Bei der Umsetzung des 2-(7-Cycloheptatrien)-1.3-dithians (12) mit Brom, N-Bromsuccinimid und Trifluoressigsäure wird 2-Benzyl-1.3-dithian (29) erhalten (Seite 17)
5. 2-(3-Cycloheptatrienyl)-1.3-dithian (19) läßt sich aus dem Gemisch mit 2-(7-Cycloheptatrien)-1.3-dithian (12) durch Umsetzung mit TCNE abtrennen. Das Diels-Alder-Addukt von 19 mit TCNE bildet sich langsamer als das von TCNE mit 12. (Seite 13)
6. Die Methode, geminale organische Dihalogenide mit Eisenpentacarbonyl unter Dehalogenierung zu den entsprechenden ungesättigten Verbindungen zu dimerisieren, ist auf Dichlortropiliden (65, 67) nicht übertragbar. Das Isomerengemisch 65, 67 bildet mit Eisenpentacarbonyl das Dichlor-ditropylderivat 68, das bei Behandlung mit basischem Aluminiumoxid quantitativ in trans-4-Chlor-Stilben (71) übergeführt werden kann. (Seite 34)
7. Dibenzodichlortropiliden (82) liefert mit Eisenpentacarbonyl das dimere Tetra-benzodichlor-ditropyl (85). (Seite 41)
8. Führt man die bekannte Umsetzung von Heptafulvalen (88) mit Tetracyanäthylen in Gegenwart von Tetrafluorborsäure durch, dann kann neben dem Cycloaddukt 89 ein Tropyliumsalz 93 isoliert werden. (Seite 51)
9. 1.1-Bis-(trifluormethyl)-2.2-dicyanäthylen (95) und 4-Phenyl-1.2.4-triazolin-

3.5-dion (97) ergeben mit Heptafulvalen (88) 1:1-Addukte (96 und 98), die eine dem TCNE-Addukt analoge Struktur besitzen (Seite 53)

10. Heptafulvalen (88) reagiert mit Säuren (Tetrafluorborsäure, Trifluoressigsäure) zum Benzyltropyliumsalz, z.B. 99, das sich bei Raumtemperatur zersetzt. (Seite 56)

11. Die Umsetzung von Heptafulvalen (88) mit Chlorsulfonylisocyanat liefert das Addukt 118. (Seite 57)

12. Die 1.1'-Dihydro-4.4'-bipyridyle (133a und b) bilden mit TCNE instabile Dipole (z.B. 142), die sich unter Blausäureabspaltung zersetzen (Seite 68).

13. Dieselben Systeme 133a und b liefern mit 1.1-Bis-(trifluormethyl)-2.2-dicyan-äthylen (95) unbeständige 1:1-Addukte. Für die Reaktion von 133b mit 95 werden die Dipolstrukturen 137 oder 138 diskutiert.

Literaturübersicht

- 1) H. Meerwein, W. Florian, N. Schön und G. Stopp
Liebigs Ann. Chem. 641, 1 (1961)
- 2a) K. Hafner
Angew.Chem. 75, 35 (1963)
- b) K. Hafner, G. Schulz und K. Wagner
Liebigs Ann.Chem. 678, 39 (1964)
- 3a) M. Yamakawa, T. Mukai, T. Nozoe und M. Kubo
J.Amer.Chem.Soc. 82, 5665 (1960)
- b) T. Nozoe und T. Mukai
Bull.Chem.Soc. Japan 34, 1384 (1961)
- 4) M. Oda und Y. Kitahara
J.Chem.Soc. (London) 1963, 352
- 5) H.L. Ammon
J.Amer.Chem.Soc. 95, 7093 (1973)
- 6) M. Neuenschwander und K.W. Schenk
Chimia 26, 194 (1972)
- 7) R. Gompper und E. Kutter
Chem.Ber. 98, 2825 (1965)
- 8) R. Gompper und R. Weiß
Angew.Chem. 80, 277 (1968)
- 9) W. v. E. Doering und D.W. Wiley
Tetrahedron 11, 183 (1961)
- 10) D.J. Bertelli und C.C. Ong
J.Amer.Chem.Soc. 87, 3719 (1965)
- 11) R. Gompper, E. Kutter und H. Kast
Angew.Chem. 79, 147 (1967)
- 12) H.C. Volger und J.F. Arens
Rec.Trav.Chim. 77, 1170 (1958)
- 13) J.F. Arens
"Some Aspects of the Chemistry of Organic Sulfides"
in: Organic Sulfur Compounds (Ed. N. Kharash), Pergamon Press, New York.
- 14) R. Gompper, S. Mensch und G. Seybold
Angew.Chem. 87, 711 (1975)

- 15) A. Streitwieser, Jr.
J.Amer.Chem.Soc. 97, 190 (1975)
- 16) E.J. Corey und D. Seebach
Angew.Chem. 77, 1135 (1965)
- 17) D. Seebach
Synthesis 1969, 17
- 18) R.M. Carlson und P.M. Helquist
Tetrahedron Letters 1969, 173
- 19) F. Carey und J. Neergard
J.Org.Chem. 36, 2731 (1971)
- 20) B. Föhlisch
Habilitationsschrift, Universität Stuttgart, 1968
- 21) H.J. Dauben, Jr., F. A. Gadecki, K.M. Harmon und D.L. Pearson
J.Amer.Chem.Soc. 79, 4557 (1957)
- 22) R. Weiß
Dissertation, Universität München, 1968
- 23) J.V. Crivello
Synth.Comm. 3, 9 (1973)
- 24) J.D. White und T. Furuta
ibid. 3, 459 (1973)
- 25) K.M. Harmon
"Carbonium-Ions" Bd. IV, 1616 (eds. G. Olah und P. v. R. Schleyer)
- 26a) A.P. ter Borg, H. Kloosterziel und N. van Meurs
Rec.Trav.Chim. 82, 717 (1963)
- b) A.P. ter Borg und H. Kloosterziel
ibid. 84, 245 (1965)
- 27) D. Wendisch
in: Houben-Weyl, IV/3, 509 und dort zitierte Lit.
- 28) C.H. Bushweller, M. Sharpe und S.J. Weininger
Tetrahedron Letters 1970, 453
- 29) H. Günther und R. Wehner
J.Amer.Chem.Soc. 97, 923 (1975)
- 30) H. Günther und M. Görlitz
Tetrahedron 25, 4467 (1969)

- 31) E. Ciganek
J.Amer.Chem.Soc. 89, 1454 (1967)
- 32) E. Ciganek
ibid. 87, 1149 (1965)
- 33) K. Alder, H. Jungen und K. Rust
Liebigs Ann.Chem. 602, 94 (1957)
- 34) K. Alder und G. Jakob
Chem.Ber. 86, 1528 (1953)
- 35) N.W. Jordan und J.W. Elliot
J.Org.Chem. 27, 1445 (1962)
- 36) W.M. Moreau und K. Weiß
Nature 208, 1203 (1965)
- 37) R.A. Ellison
J.Org.Chem. 37, 2557 (1972)
- 38) H. Tsurata, K. Tomisawa und T. Mukai
Bull.Chem.Soc. Japan 45, 1584 (1972)
- 39) E. Buchner und W. Braren
Ber.Dtsch.Chem.Ges. 34, 982 (1901)
- 40) eigene Untersuchungen
- 41) P. Beresford, A. Ledwith und H.J. Woods
J.Chem.Soc. (B) 1970, 257
- 42) W. v. E. Doering und L.H. Knox
J.Amer.Chem.Soc. 76, 3203 (1954)
- 43) J.R. Mayer
Ph. D. Dissertation, Yale University, 1955
- 44) F. Weygand und H.J. Bestmann
Chem.Ber. 91, 1040 (1958)
- 45) B.W. Erickson
Harvard University, zitiert von D. Seebach ¹⁷
- 46) D. Walker und J.D. Hiebert
Chem. Reviews 67, 153 (1967)
- 47) W.M. Clark
"Oxidation-Reduction-Potentials of Organic Systems" London 1960

- 48) R. Gaertner
J.Amer.Chem.Soc. 76, 6150 (1954)
- 49a) L. Horner und H. Merz
Liebigs Ann.Chem. 570, 89 (1950)
- b) W.M. Horspool
Quart.Rev. 23, 204 (1969)
- 50a) A. Schönberg
J.Chem.Soc. 1948, 2126
- b) J.M. Bruce
Quart.Rev. 21, 405 (1967)
- 51a) G. Pfundt und G.O. Schenck
in: "1.4-Cycloaddition Reactions" (Ed. J. Hamer)
Academic Press, New York 1967
- b) M.F. Ansell
J.Chem.Soc. (C) 1971, 1401
- 52a) W. Friedrichsen
Tetrahedron Letters 1973, 2059
- b) W. Friedrichsen
ibid. 1969, 4425
- c) W. Friedrichsen
ibid. 1975, 1137
- 53a) D.J. Peterson
J.Org.Chem. 33, 780 (1968)
- b) P.F. Hudrlik und D.J. Peterson
Tetrahedron Letters 1972, 1785
- 54a) D. Seebach, B.-Th. Gröbel, A.K. Beck, M. Braun und K.H. Geiß
Angew.Chem. 84, 476 (1972)
- b) D. Seebach, M. Kolb und B.-Th. Gröbel
Chem.Ber. 106, 2277 (1973)
- 55) F.A. Carey und A. S. Court
J.Org.Chem. 37, 1926 (1972)
- 56a) P.F. Jones und M.F. Lappert
J.C.S.Chem.Comm. 1972, 526
- b) P.F. Jones, M.F. Lappert und A.C. Szary
J.Chem.Soc. (Perkin I), 1973, 2273

- 57a) B.F.G. Johnson, J. Lewis, P. McArdle und G. Randall
J.C.S.Chem.Comm. 1971, 177
- b) B.F.G. Johnson et al.
J.Chem.Soc. (Dalton), 1972, 2076
- 58) J.A.S. Howell, B.F.G. Johnson und J. Lewis
J.Chem.Soc. (Dalton), 1974, 293
- 59) D.F. Hunt, G.C. Farrant und G.T. Rodeheaver
J.Organomet.Chem. 38, 349 (1972)
- 60) R. Criegee und G. Schröder
Liebigs Ann.Chem. 623, 1 (1959)
- 61) G. Palyi, F. Piacenti und L. Marko
Inorg.Chim. Acta Rev. 4, 9 (1970)
- 62) W. Hieber, O. Vohler und G. Braun
Z.Naturf. 13b, 192 (1958)
- 63a) R.F. Heck und D.S. Breslow
J.Amer.Chem.Soc. 82, 750 (1960)
- b) R.F. Heck und D.S. Breslow
ibid. 83, 1097 (1961)
- 64) C.E. Coffey
ibid. 83, 1623 (1961)
- 65) D. Seyferth und M.D. Millar
J.Organomet.Chem. 38, 375 (1972)
- 66) W.M. Jones und C.L. Ennis
J.Amer.Chem.Soc. 91, 6391 (1969)
- 67) Y. Kitahara, T. Asao und M. Funamizu
Japanisches Patent 11. 628 (1964)
- 68) B. Föhlisch
Chem.Ber. 101, 2708 (1968)
- 69) G. Sargent, N. Lowry und S.D. Reich
J.Amer.Chem.Soc. 89, 5985 (1967)
- 70) W. v. E. Doering
Tetrahedron 11, 183 (1960)
- 71) C.R. Ganellin und R. Pettit
J.Chem.Soc. 1958, 576

- 72) H. Tsurata, K. Tomisawa und T. Mukai
Bull.Chem.Soc. Japan 45, 1504 (1972)
- 73) A.G. Anderson, Jr. und L. Replogle
J.Org.Chem. 28, 262 (1963)
- 74) W.A. Bonner, E.K. Rannio und D.M. Brown
ibid. 31, 912 (1966)
- 75) W. Betz und J. Daub
Chem.Ber. 107, 2095 (1974)
- 76) S. Kohen und S.J. Weininger
Tetrahedron Letters 1972, 4403
- 77a) W. v. E. Doering und L.H. Knox
J.Amer.Chem.Soc. 74, 5683 (1952)
- b) W. v. E. Doering und D.B. Denny
ibid. 77, 4619 (1955)
- 78) J. Weizman, F. Bergman und D. Shapiro
J.Org.Chem. 9, 408 (1944)
- 79) J.J. Looker
ibid. 31, 3599 (1966)
- 80) E.D. Bergmann et al.
Bull.Soc.Chim. France 1968, 1070
- 81) A. Schönberg et al.
Tetrahedron Letters 1968, 3253
- 82a) siehe 43)
- b) W. v. E. Doering
in: "Theoretical Organic Chemistry; The Kekule Symposium",
Butterworth Scientific Publication, London 1959
- 83) W.M. Jones und C.L. Ennis
J.Amer.Chem.Soc. 89, 3069 (1967)
siehe auch 66)
- 84) E.D. Bergmann et al.
Bull.Soc. Chim.France 18, 697 (1951)
- 85) T. Nakajima und S. Katagiri
Mol.Phys. 7, 149 (1963)

- 86) A. Silvestri, L. Goodman und J.A. Dixon
J.Chem.Phys. 36, 148 (1962)
- 87) M.J.S. Dewar und N. Schmeising
Tetrahedron 5, 166 (1959)
- 88a) D.J. Bertelli und C. Golino
J.Amer.Chem.Soc. 86, 3329 (1964)
- b) D.J. Bertelli und C. Golino
J.Org.Chem. 30, 368 (1965)
- 89) R. Thomas und P. Coppens
Acta Cryst. (1972) B28, 1800
- 90) P.T. Cheng und S.C. Nyberg
ibid. (1973) B29, 1358
- 91) P. Coppens
ibid. (1973) B29, 1359
- 92) R.B. Woodward und R. Hoffmann
Angew.Chem. 81, 832 (1969)
- 93a) M.J.S. Dewar
"The Molecular Orbital Theory of Organic Chemistry"
McGraw Hill, New York 1969
- b) M.J.S. Dewar
Angew.Chem. 83, 859 (1971)
- 94) H. Prinzbach, D. Seip, L. Knoten und W. Feisst
Liebigs Ann.Chem. 598, 34 (1966)
- 95) H.U. Wagner und F. Holsboer
persönliche Mitteilung
- 96) G. Hultsch
Dissertation, Universität München, 1970
- 97) W.J. Middleton
J.Org.Chem. 30, 1402 (1965)
- 98) R. Gompper, W. Elser und H.J. Müller
Angew.Chem. 79, 473 (1968)
- 99) R.C. Cookson, S. Gilani und R. Stevens
J.Chem.Soc. (C) 1967, 1906

- 100) R. Huisgen, W. Konz und U. Schnegg
Angew.Chem. 84, 765 (1972)
- 101) I. Fleming
J.Chem.Soc. (Perkin I) 1973, 1019
- 102) P. Beresford, A. Ledwith und H.J. Woods
J.Chem.Soc. (B) 1970, 257
- 103a) R. Hoffmann
Tetrahedron Letters 1970, 2907
- b) H. Günther
ibid. 1970, 5173
- 104a) R. Graf
Liebigs Ann.Chem. 661, 111 (1963)
- b) R. Graf
Angew.Chem. 80, 179 (1968)
- 105) H. Bestian et al.
Liebigs Ann.Chem. 718, 94 (1968)
- 106) L. Paquette und T.J. Barton
J.Amer.Chem.Soc. 89, 5480 (1967)
- 107) E.J. Moriconi, C.F. Hummel und J.F. Kelly
Tetrahedron Letters 1969, 5325
- 108) E.J. Moriconi
J.Org.Chem. 31, 1378 (1966)
- 109) T.D. Durst und M.J. Sullivan
ibid. 35, 2043 (1970)
- 110) R. Huisgen und G. Juppe
Chem.Ber. 94, 2332 (1961)
- 111) E. Buchner und S. Hediger
Ber.Dtsch.Chem.Ges. 36, 3502 (1903)
- 112) A. Eschenmoser et al.
Helv.Chim.Acta 46, 2893 (1963)
- 113) E. Vogel, H.D. Roth, H. Günther et al.
Liebigs Ann.Chem. 759, 1 (1972)
- 114) W. Betz, J. Daub und K.M. Rapp
ibid. 1974, 2089

- 115) A. Dallmayer
Dissertation, Universität München, 1974
- 116a) N. Morita und Y. Kitahara
Tetrahedron Letters 1972, 869
- b) siehe 30)
- 117) J.D. Roberts und G.E. Hall
J.Amer.Chem.Soc. 93, 2203 (1971)
- 118) H. Günther und R. Wehner
ibid. 97, 923 (1975)
- 119a) R.G. Pearson
J.Chem.Educ. 45, 581 (1968)
- b) R.G. Pearson
ibid. 45, 643 (1968)
- 120a) G. Klopman
J.Amer.Chem.Soc. 90, 223 (1968)
- b) G. Klopman
"Chemical Reactivity and Reaction Paths"
Wiley, New York 1974
- 121a) Heilbronner und Straub
Hückel-Molecular-Orbitals, Springer Verlag, Berlin 1966
- b) E. Heilbronner und H. Bock
"Das HMO-Modell und seine Anwendung" Bd III, Verlag Chemie 1970
- 122) A.T. Blomquist und Y.C. Meinwald
J.Amer.Chem.Soc. 81, 667 (1959)
- 123) L. Paquette und G.R. Krow
Tetrahedron Letters 1968, 2139
- 124) E. Weitz
Angew.Chem. 66, 658 (1954) und dort zitierte Literatur
- 125a) L.J. Winters, N.G. Smith und M.J. Cohen
J.C.S.Chem.Comm. 1970, 642
- b) L.J. Winters, A.L. Borrer und N. Smith
Tetrahedron Letters 1967, 2313
- 126) W. Bunge
Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie,
4. Auflage Bd. I/2, G. Thieme Verlag 1959

- 127) A. Weissberger und E.S. Proskauer
Organic Solvents, Bd VII, Technique of Organic Chemistry,
Interscience Publ., New York 1955

- 128) K. Conrow
Org.Synth. 43, 101 (1963)

- 129) W. v. E. Doering und L.H. Knox
J.Amer.Chem.Soc. 79, 352 (1957)

Lebenslauf

Am 28.3.1944 wurde ich als Sohn des Tierarztes Dr. Roman Reiser und seiner Ehefrau Irene, geb. Gunkel, in Wolfratshausen (Oberbayern) geboren.

Vom September 1950 an besuchte ich die Volksschule in Wolfratshausen, von der ich im September 1955 an das Realgymnasium in Icking wechselte. Dort legte ich 1964 die Reifeprüfung ab.

Vom Oktober 1964 bis März 1966 leistete ich den Wehrdienst bei der Deutschen Bundeswehr ab.

Im Sommersemester 1966 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Universität München und legte dort im September 1968 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Februar 1971 den mündlichen Teil der Diplomchemiker-Hauptprüfung ab. Seit Mai 1971 arbeitete ich unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. R. Gompper an der vorliegenden Diplom- und Doktorarbeit. Vom April 1972 bis Dezember 1974 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft, vom Januar 1975 als wissenschaftlicher Angestellter am Institut für Organische Chemie tätig.

